N° d'Ordre C. N. R. S.
A O 7197

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

(AIX - MARSEILLE I)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS - SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN-PIERRE PETRAKIAN

ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE COUCHES MINCES DE TERRES RARES SOUS ULTRAVIDE STATIQUE

Soutenue le 10 Juin 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. P. ROUARD — Président

P. BOUSQUET
R. KERN
G. RASIGNI
A. MARECHAL
— Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0006

N° d'Ordre C. N. R. S.
A O 7197

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

(AIX - MARSEILLE I)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS - SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN-PIERRE PETRAKIAN

ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE COUCHES MINCES DE TERRES RARES SOUS ULTRAVIDE STATIQUE

Soutenue le 10 Juin 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. P. ROUARD — Président
P. BOUSQUET
R. KERN
G. RASIGNI
A. MARECHAL — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

U.E.R. SCIENTIFIQUES

Président : F. B O R E L

Secrétaire Général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

MM.	J . VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
	P. ROUARD	Physique Générale
	P. DESNUELLE	Chimie Biologique
	M. MERIGOUX	Physique Industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'Atmosphère et Météorologie
	A. GUILLEMONAT	Chimie Industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	JM. SOURIAU	Méthodes Mathématiques de la Physique
	J. METZGER	Chimie
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALÉ	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques Appliquées
	M. NAUDET	Chimie des Corps Gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXY (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	ML. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAÏSSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	JM. SURZUR	Chimie organique

PROFESSEURS

MM.	H. CHANTREL	*Physique de l'Espace*
	J. SOUGY	*Géologie*
	J. HERVÉ	*Electronique*
	H. BODOT	*Chimie*
	J. CHOUTEAU	*Physiologie animale*
	R. PHILIP	*Physique*
	L. CAPELLA	*Minéralogie*
	P. BILLARD	*Mathématiques*
	M. BONNEAU	*Mathématiques*
	JC. TRAYNARD	*Chimie industrielle*
	C. CLARION (Melle)	*Mécanique des fluides*
	A. PONS	*Botanique*
	A. GIRARDIE	*Zoologie*
	JC. MAIRE	*Chimie*
	M. SIMON	*Physiologie animale*
	J. MANDELBROJT	*Physique*
	JP. DAVID	*Physique*
	M. BIZOUARD	*Physique*

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	*Zoologie*
	L. DEVEZE	*Biologie marine*
	F. BOREL	*Techniques mathématiques de la Physique*
	R. CHANDEBOIS (Melle)	*Biologie animale*
	H. GUENOCHE	*Mathématiques appliquées*
	F. PECAUT (Mme)	*Mathématiques (Avignon)*
	J. HENNEQUIN	*Electronique*
	S. GUEIRARD (Melle)	*Pétrographie*
	C. FEUGEAS	*Chimie*
	J. CABANE	*Chimie*
	G. RASIGNI	*Physique*
	S. COMBET	*Chimie*
	R. GARRON	*Physique expérimentale*
	M. CADILHAC	*Physique*
	B. WAEGELL	*Chimie*
	G. MARCHIS-MOUREN	*Chimie biologique*
	F. HALBWACHS	*Physique (Avignon)*
	R. PETIT	*Physique*
	M. HUGON	*Psycho-physiologie*
	M. PICHENOT (Melle)	*Biologie végétale*
	M. GILLET	*Physique*
	JP. ROGGERO	*Chimie (Avignon)*
	L. SARDA	*Biochimie*
	C. ROMAN	*Physiologie animale*
	A. GILLET	*Mathématiques*
	S. MARTINUZZI	*Physique*

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Melle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	JP. BELAICH	Microbiologie
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	JP. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques
	G. FARDOUX	Chargé d'Enseignement-Mathématiques
	B. MORIN	Chargé d'Enseignement-Mathématiques
	B. BALLET	Chargé d'Enseignement-Mathématiques (Avignon)

§§§

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MONSIEUR LE PROFESSEUR Georges RASIGNI

HOMMAGE DE PROFONDE GRATITUDE

- *TABLE DES MATIERES* -

Pages

INTRODUCTION 2

CHAPITRE I : DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

I . LE GROUPE DE POMPAGE 5

II. LES ENCEINTES A VIDE 6

1. L'enceinte de base 6

2. Adaptation à l'étude optique en incidence oblique et en lumière polarisée 8

3. Adaptation à l'étude par microscopie électronique. 9

III. LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE 11

IV. LE MONTAGE OPTIQUE 13

1. Description générale 13

2. Les monochromateurs 14

3. Principe des mesures 15

V. RAPPEL DES FORMULES FONDAMENTALES 15

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. TERRES RARES LOURDES 23

I . COUCHES MINCES D'YTTRIUM 23

II. COUCHES MINCES DE GADOLINIUM 26

III. COUCHES MINCES DE TERBIUM 28

IV. COUCHES MINCES DE DYSPROSIUM 30

V. COUCHES MINCES D'HOLMIUM 31

VI. COUCHES MINCES D'ERBIUM 32

VII. COUCHES MINCES DE THULIUM 33

VIII. CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES TERRES RARES LOURDES 33

Pages

B. TERRES RARES LEGERES 34

I . COUCHES MINCES DE CERIUM 34

II . COUCHES MINCES DE NEODYME 36

III. CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES TERRES RARES LEGERES 37

CHAPITRE III : INTERPRETATION THEORIQUE .

A . HYPOTHESE D'UNE ABSORPTION ANORMALE 39

B . HYPOTHESE D'OSCILLATIONS DE PLASMA 39

C . HYPOTHESE D'UNE TRANSITION INTERBANDE 42

I . CRISTALLOGRAPHIE ET THEORIE DES GROUPES 44

II . THEORIE DES GROUPES ET MECANIQUE QUANTIQUE 46

III. LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN 48

IV. REGLES DE SELECTION DES TRANSITIONS INTERBANDES POUR LA STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE. APPLICATION AU GADOLINIUM 52

CONCLUSION 59

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 62

§§§

Ce travail a été effectué au sein du Département de Physique des Interactions Photons-Matière dirigé par Monsieur le Professeur G. RASIGNI auquel je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour l'encouragement et les conseils judicieux qu'ils m'a donnés en maintes occasions.

Je remercie Monsieur le Professeur P.ROUARD, Directeur du Centre d'Etudes des Couches Minces de Marseille, pour la bienveillance qu'il m'a manifestée tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur J.FRIEDEL toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail. Ses remarques et suggestions m'ont guidé dans l'interprétation théorique de certains résultats et m'ont aidé dans la rédaction du manuscrit final . Qu'il trouve , ici , l'expression de ma grande reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur A.MARECHAL qui a accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur JP.PALMARI pour l'aide amicale et efficace qu'il m'a prodiguée sans cesse avec un dévouement constant.

Que Madame M. RASIGNI soit aussi remerciée pour ses précieuses remarques et sa participation active dans l'étude par microscopie électronique. Je remercie également l'ensemble du personnel du Département pour son aide efficace et désintéressée.

Enfin , je ne saurais oublier ma femme qui pour permettre la venue à terme de ce travail a su accepter parfois sinon souvent le sacrifice de nombreuses heures communes de loisirs.

§§§

INTRODUCTION

Jusqu'à ce jour, la plupart des études entreprises sur la série des terres rares, de leurs oxydes et alliages, ont porté essentiellement sur les propriétés électriques et magnétiques de ces corps.

L'intérêt incontestable de telles recherches est à la fois théorique et pratique. En effet, du point de vue électrique, certains oxydes ont des propriétés diélectriques intéressantes, dont la reproductibilité leur confère des applications en microélectronique /1/ . D'autre part, différents alliages présentent une résistivité particulière aux basses températures /2/ tandis que le lanthane, par exemple, est supraconducteur à la pression normale /3/. De même, de très nombreux travaux /4 à 9/ ont porté sur les propriétés magnétiques de ces corps; leur origine est liée à la présence de la couche 4f, responsable de l'apparition du ferromagnétisme dans le gadolinium ou le terbium par exemple.

C'est précisément le remplissage de cette couche 4f qui caractérise la série des lanthanides dont la configuration électronique externe est donnée de façon générale par $4f^n\ 5s^2\ 5p^6\ 5d\ \ 6s^2$ (n = 0, ...,14), pour un élément de numéro atomique variant entre Z = 57 et Z = 71. Cependant, il faut remarquer que ce remplissage se fait en respectant certaines règles de stabilité, et qu'en conséquence l'électron 5d peut passer dans la couche 4f dont le rayon atomique diminue d'autant plus que Z augmente. On peut donc déjà présumer que l'excitation des électrons 4f, draînés très près du noyau par une interaction coulombienne croissante est très difficile, voire même impossible, optiquement /10/. Très mobiles, les électrons externes $5d\ 6s^2$ confèrent à la plupart des terres rares, un caractère trivalent. Toutefois, lorsque l'électron 5d est passé dans la couche 4f pour en augmenter la stabilité, c'est un électron de cette couche qui devient électron de conduction: ceci explique les différences entre les configurations électroniques externes que les différents auteurs attribuent aux éléments de cette série /4/ /6/ /11 à 14/ ainsi que nous l'avons rapporté dans la Table I. En fait, ceci n'est pas très gênant car on a pu montrer que

Elément	Z	Configuration électronique externe /4/ /12/	/11/ /13/ /14/
Y	39	$4d\ 5s^2$	$4d\ 5s^2$
La	57	$5d\ 6s^2$	$5d\ 6s^2$
Ce	58	$4f^2\ 6s^2$	$4f^1\ 5d\ 6s^2$
Pr	59	$4f^3\ 6s^2$	$4f^2\ 5d\ 6s^2$
Nd	60	$4f^4\ 6s^2$	$4f^3\ 5d\ 6s^2$
Pm	61	$4f^5\ 6s^2$	$4f^4\ 5d\ 6s^2$
Sm	62	$4f^6\ 6s^2$	$4f^5\ 5d\ 6s^2$
Eu	63	$4f^7\ 6s^2$	$4f^7\ 6s^2$
Gd	64	$4f^7\ 5d\ 6s^2$	$4f^7\ 5d\ 6s^2$
Tb	65	$4f^9\ 6s^2$	$4f^8\ 5d\ 6s^2$
Dy	66	$4f^{10}\ 6s^2$	$4f^9\ 5d\ 6s^2$
Ho	67	$4f^{11}\ 6s^2$	$4f^{10}\ 5d\ 6s^2$
Er	68	$4f^{12}\ 6s^2$	$4f^{11}\ 5d\ 6s^2$
Tm	69	$4f^{13}\ 6s^2$	$4f^{12}\ 5d\ 6s^2$
Yb	70	$4f^{14}\ 6s^2$	$4f^{14}\ 6s^2$
Lu	71	$4f^{14}\ 5d\ 6s^2$	$4f^{14}\ 5d\ 6s^2$

TABLE I

les bandes d'énergie du gadolinium, calculées à partir de ces deux types de configuration : $4f^7\ 5d\ 6s^2$ et $4f^8\ 5d^0\ 6s^2$ étaient sensiblement identiques. Pour notre part, nous adopterons indifféremment l'une ou l'autre de ces deux descriptions.

Etant donné la complexité de cette configuration électronique, il n'est alors pas surprenant que si peu d'études des propriétés optiques de ces métaux aient été effectuées jusqu'à présent /1/ /4/ /11/ /15 à 18/. Or, ces études présentent un intérêt certain, tant du point de vue des applications pratiques que du point de vue théorique. On sait, en effet, que certaines terres rares permettent la fabrication de filtres spectraux tandis que d'autres entrent dans la composition des meilleurs objectifs photographiques actuels. Sur le plan théorique, il est indéniable que de telles études peuvent permettre une meilleure compréhension de la structure de bande des lanthanides, et qu'inversement, celle-ci permet de prévoir certaines anomalies dans le comportement optique de ces métaux. A l'heure actuelle, très peu de calculs théoriques ont été effectués et les diagrammes d'énergie des terres rares ne sont connus que pour quelques-unes d'entre elles : La, Pr, /19/, Gd, /15/, Tb, /20/, Yb, /21/. Le peu d'informations à ce sujet s'explique d'une part, par la complexité de la structure électronique et cristalline des terres rares, d'autre part par la nécessité de mettre en oeuvre des calculs importants qui doivent tenir compte,dans la mesure du possible, d'effets secondaires relativistes ou magnétiques ainsi que du couplage spin-orbite, principalement dans les régions spectrales visible et infrarouge.

Hormis les difficultés d'ordre théorique que nous venons de signaler, c'est la grande oxydabilité des terres rares qui rend leur étude très difficile. A l'heure où les progrès de la Science et l'évolution des techniques nous étonnent, il était donc naturel de concevoir un appareillage très élaboré permettant l'étude de couches minces dans les meilleures conditions possibles, à savoir sous *ultravide statique*. De par la nature des matériaux mis en oeuvre, de par le procédé de vaporisation thermique des métaux étudiés, de par enfin l'isolement des enceintes utilisées, le dispositif que nous avons conçu et mis au point permet de répondre à un certain nombre d'exigences, telles que l'absence totale de contamination et la stabilité chimique dans le temps des couches vaporisées. Ces conditions étant remplies, nous avons pu étudier

optiquement plus de cent couches minces de terres rares dans le domaine spectral s'étendant de 2000 à 8000 Å. Compte tenu de l'influence possible de la granularité des couches sur les phénomènes observés, il nous a paru intéressant de connaître parallèlement la structure microscopique des dépôts.Ceci nous a permis d'interpréter de façon satisfaisante l'ensemble de nos résultats expérimentaux , en faisant largement appel à la théorie des bandes d'énergie dans un solide.

Le présent travail se composera donc de trois parties essentielles :

- La description de l'appareillage
- Les résultats expérimentaux
- L'interprétation théorique de ces derniers.

§§§

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'étude de couches minces de métaux très altérables nécessite d'opérer sous un vide aussi propre et aussi poussé que possible; pour cela on utilise un groupe de pompage ionique plutôt qu'un groupe à diffusion d'huile /22/. Cette adoption n'est cependant qu'une étape préliminaire visant à l'élimination des agents contaminants; on doit opérer ensuite sous ultravide *statique* en séparant de leur groupe de pompage les enceintes utilisées. D'autre part, les matériaux situés à l'intérieur des dites enceintes doivent avoir un faible taux de dégazage, et le métal à projeter doit être placé dans un creuset non métallique. Toutes ces précautions étant prises, on peut espérer obtenir des couches minces non altérées dont l'étude est relativement aisée, eu égard à la souplesse d'emploi des enceintes utilisées.En effet, très peu de modifications sont nécessaires pour étendre nos investigations à plusieurs domaines :

- Etude des propriétés optiques en lumière naturelle ou polarisée,
- Etude de la structure des couches par microscopie électronique,
- Etude de l'influence de la température,
- Etude éventuelle de l'effet photoélectrique.

Nous décrirons donc sommairement et successivement :

- Le groupe de pompage,
- Les enceintes à vide,
- Le montage optique.

De plus amples détails techniques sont donnés par ailleurs, par J.P. PALMARI /23/.

I. LE GROUPE DE POMPAGE (Fig.1)

L'élément central du groupe de pompage à ultravide est constitué par une pompe ionique, munie d'un sublimateur de titane qui joue le rôle de getter et grâce auquel la vitesse de pompage du groupe passe de 50 l/s à 1000 l/s. Son fonctionnement peut être programmé par périodes variant de deux minutes à quarante minutes. Il est nécessaire d'adjoindre à cet ensemble une rampe de pompage primaire, constituée

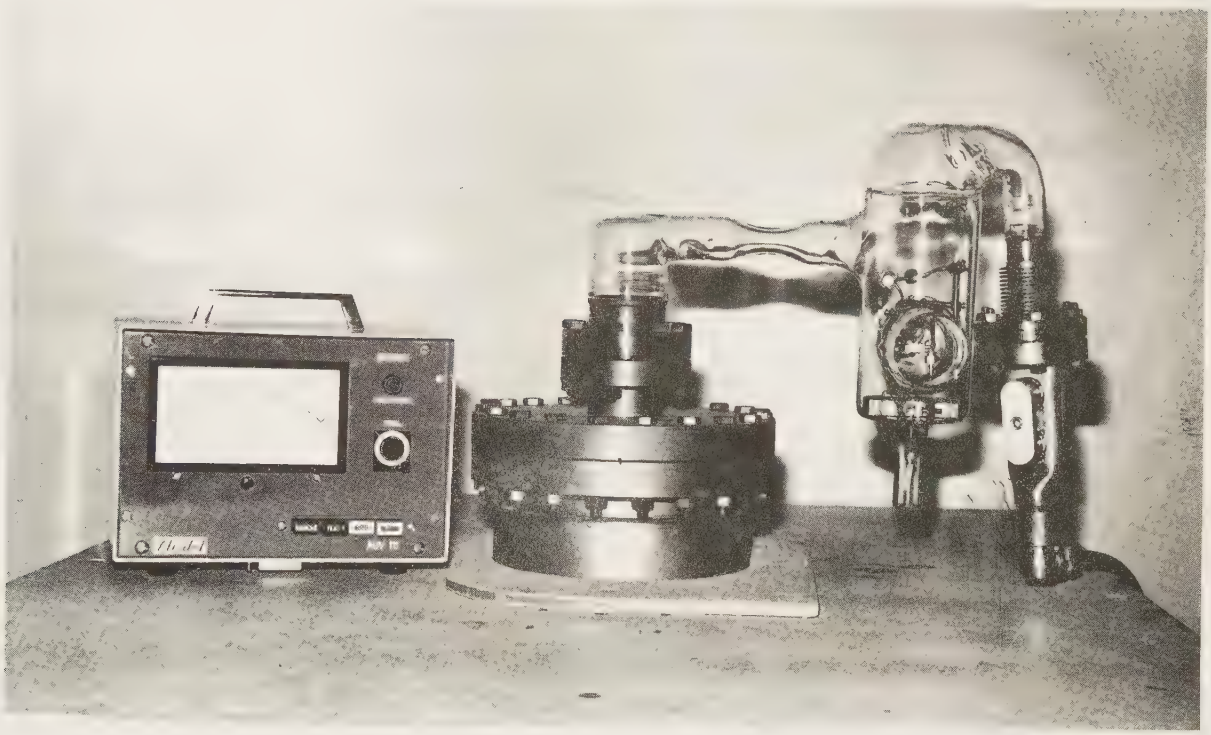


Figure 1 : Enceinte reliée au groupe de pompage

par deux pompes cryogéniques à sorption, qui permettent un prévidage rapide des enceintes jusqu'à la pression d'amorçage de la pompe ionique, (10^{-2} torr).

La mesure de la pression résiduelle dans la rampe primaire se fait à l'aide d'un manomètre de type Pirani, tandis que celle de la pression existant dans les enceintes est reliée grâce à une courbe d'étalonnage à la mesure de l'intensité du courant traversant la pompe ionique. Nous nous sommes assurés, grâce à une jauge magnétron à cathode froide de type N.R.C., que cette indication était correcte pour des pressions variant entre 10^{-2} et 5.10^{-10} torr.

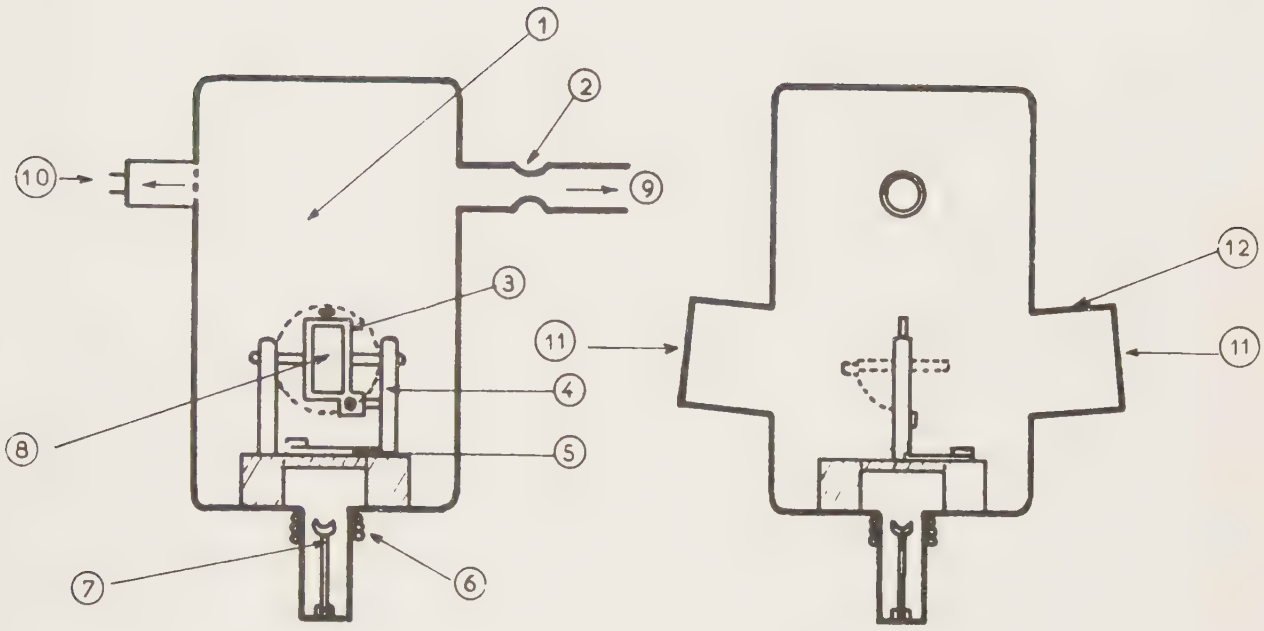
Dans des conditions que nous précisons ci-après, ce groupe de pompage permet d'obtenir une pression voisine de 5.10^{-10} torr dans des enceintes que nous allons maintenant décrire.

II. LES ENCEINTES A VIDE /24/

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la conception de nos enceintes permet leur adaptation aisée à divers domaines d'étude; on peut considérer qu'elles sont toutes dérivées d'un modèle de base utilisé lors d'études optiques en incidence normale.

1. L'enceinte de base (Fig.2)

Cette enceinte, d'un volume approximatif de 1000 cm^3, est entièrement réalisée en verre Pyrex et comprend deux hublots de visée en silice fondue. Lors de nos premières réalisations, la fragilité des chaînes classiques quartz-pyrex a limité le diamètre de ces hublots à 3,5 cm, interdisant également par leur longueur toute mesure par réflexion. Cependant les derniers progrès de la technique du verre ont conduit à la fabrication de raccords tubulaires quartz-vycor-pyrex, qui ne présentent aucune soudure intermédiaire et ont une résistance mécanique supérieure à celle des chaînes classiques. De longueur plus faible, ces raccords nous ont permis de disposer de hublots de 45 mm de diamètre, que nous avons légèrement inclinés par rapport à la verticale pour éviter toute réflexion parasite lors des mesures optiques.



1 Enceinte Pyrex
2 Point de scellement
3 Porte lame d'etalon
4 Dispositif de basculement du support
5 Cache de projection
6 Four à induction
7 Creuset de projection
8 Lame d'etalon
9 Vers le groupe de pompage
10 Tete de jauge eventuelle
11 Hublots de quartz
12 Raccord quartz vycor pyrex

Figure 2 : Schéma de l'enceinte de base

L'enceinte est reliée au groupe de pompage par un raccord verre-métal. Elle se prolonge vers le bas par un tube de faible diamètre (2 cm) constituant le puits d'évaporation, à l'intérieur duquel se trouve le creuset de projection en tétrasil (variété de quartz anhydre). Celui-ci se présente sous la forme d'un godet de 8 mm de diamètre. Il est prolongé par une tige de 3 mm de diamètre et 3 cm de longueur, assurant un gradient de température suffisamment important pour que le contact de son extrémité sur le verre se fasse sans aucun danger. Etant donné l'agressivité chimique des terres rares et les conditions de pureté à respecter, il fallait renoncer à procéder à des évaporations thermiques par effet Joule. En effet, cette méthode nécessitait l'introduction d'un creuset métallique qui aurait pu former des alliages avec les lanthanides, ou simplement entraîner une certaine contamination. On sait, en effet, que celle-ci n'est pas négligeable si on utilise des creusets en titane par exemple /25/. Par suite, nous avons utilisé le chauffage haute fréquence fourni par un générateur d'une puissance de 2 kw, et dont l'inducteur était constitué par un enroulement de 4 spires, concentriques avec le puits d'évaporation (Fig.3). Cette solution présente de nombreux avantages dont les principaux sont :

- L'utilisation d'un creuset non métallique,
- La mise en température très rapide du métal (quelques secondes),
- La production de la chaleur au sein même du métal,
- La faible inertie du système qui permet un contrôle précis et un arrêt quasi-instantané du chauffage,
- L'élimination de passages basse tension forte intensité.

Dans ces conditions, la contamination de la substance à évaporer est réduite au minimum et les couches minces sont alors projetées sur des supports de quartz ou de tétrasil. Ceux-ci se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires de 10 × 15 mm, et de 2 à 3 mm d'épaisseur, les faces optiquement polies faisant entre elles un angle de 3° environ. Ces lames d'étalon sont placées sur le porte-échantillon.

Réalisé en acier inoxydable et en cuivre rouge électrolytique, matériaux à faible taux de dégazage /26/, le porte-échantillon

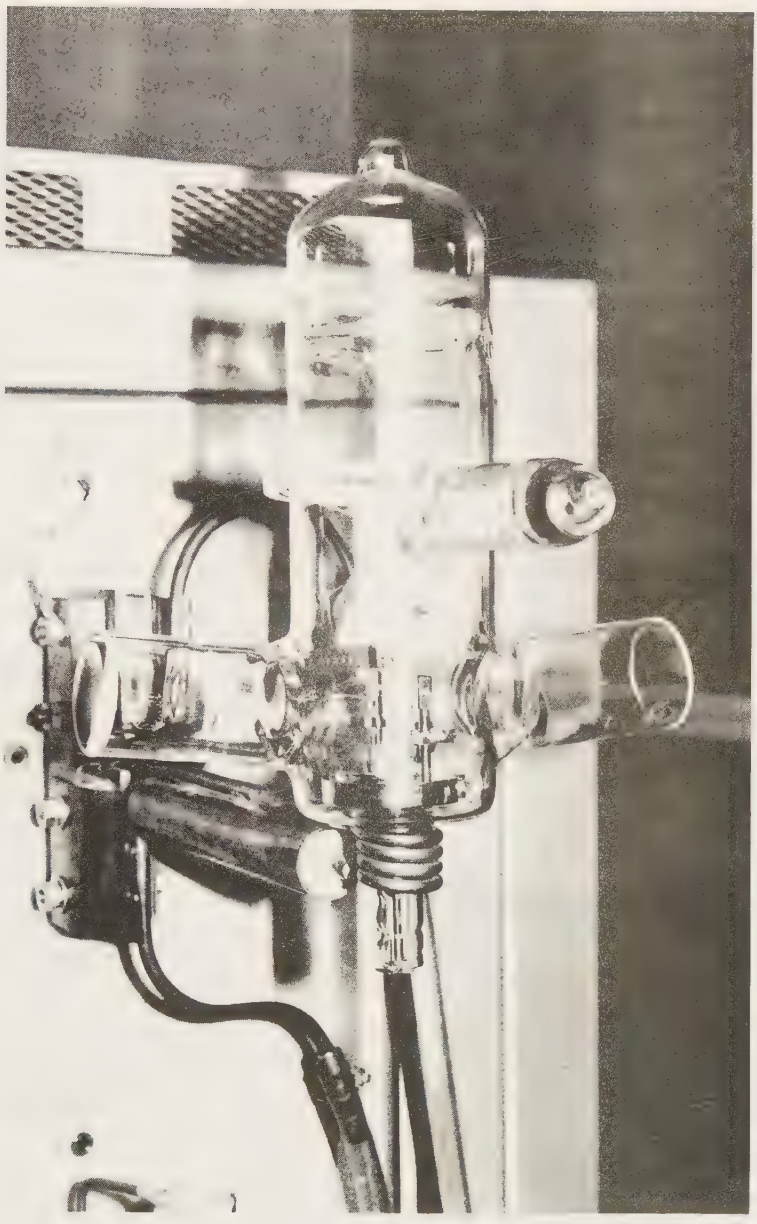


Figure 3 : Enceinte placée sur le four à induction

permet de maintenir le support, soit en position horizontale pendant la projection, soit en position verticale lors des mesures optiques à travers les hublots. Les positions sont rigoureusement déterminées par des pastilles aimantées qui permettent de rendre les mouvements reproductibles à l'aide d'un champ magnétique extérieur. Nous nous sommes assurés qu'après étuvage, le taux de dégazage de ces pastilles était négligeable. Deux écrans mobiles sont solidaires du porte-échantillon. L'un permet de masquer une partie de la lame d'étalon de façon à conserver une zone de référence non métallisée après la projection; l'autre obstrue le puits d'évaporation lors du dégazage préalable du métal à projeter.

Deux types de jauges à cathodes froides nous permettent d'observer les variations de la pression existant dans les enceintes, avant et après la séparation du groupe de pompage :

- Une jauge Alcatel de type Penning, linéaire jusqu'à 10^{-9} torr,
- Une jauge magnétron N.R.C. linéaire jusqu'à 10^{-12} torr.

Nous avons pu constater qu'il existait un écart inférieur à 10^{-1} torr entre la pression résiduelle dans le corps de pompe et celle régnant dans les enceintes. Cet écart diminue au-dessous de 5.10^{-8} torr et s'annule au-dessous de 5.10^{-9} torr. Les variations de pression lors de dégazages, scellements et vaporisations thermiques sont ainsi rigoureusement contrôlées.

2. *Adaptation à l'étude optique en incidence oblique et en lumière polarisée*

Lorsqu'on opère en incidence oblique, il est nécessaire de disposer sur l'enceinte d'un hublot supplémentaire de sortie destiné à l'étude éventuelle de l'intensité du faisceau réfléchi dont la position dépend de l'angle d'incidence. Cette adaptation est relativement aisée sur une enceinte du type précédemment décrit. On conçoit que la technique mise en oeuvre avec des enceintes métalliques classiques est plus longue, sinon plus difficile, et pratiquement toute position choisie risque d'être définitive. La souplesse d'emploi d'un matériau comme le verre pyrex est une fois de plus évidente. D'autre part, lors d'é-

tudes effectuées sous vide dynamique, c'est la rotation des lames d'étalon qui commande la variation de l'angle d'incidence sur les couches. Ceci nécessite un mécanisme complexe que l'on peut supprimer lorsqu'on opère avec une enceinte sous ultravide statique. En effet, il est aisé de lui adjoindre un certain nombre de hublots faisant entre eux un angle égal à l'angle d'incidence choisi (ou au double si l'on veut mesurer l'intensité du faisceau réfléchi), et de la faire pivoter de cet angle autour d'un axe vertical perpendiculaire au faisceau incident. Cette façon d'opérer s'étend à tout angle d'incidence et de réflexion sans aucune modification si l'on utilise une enceinte dont le corps est constitué par un tube tronconique de silice fondue. La variation discrète de l'angle d'incidence est alors transformée en une variation continue, ce qui peut être très intéressant.

En ce qui concerne notre propre étude, et étant donné qu'un seul angle d'incidence (45°) était suffisant, nous avons simplement adjoint un hublot supplémentaire faisant un angle de 90° avec l'axe des deux autres. Le passage de l'angle d'incidence de 0 à 45° est obtenu par un simple basculement du support autour d'un axe vertical latéral.

Ainsi que nous le verrons plus loin, l'étude de phénomènes en incidence oblique n'a d'intérêt que si l'on opère en lumière polarisée. Il faut donc prendre certaines précautions. En particulier, nous nous sommes assurés que les hublots de silice fondue, pris séparément ou en chaîne, ne dépolarisaient pas la lumière incidente. De plus, nous avons utilisé des supports isotropes de silice fondue ou de tétrasil sans effet sur la lumière polarisée.

3. *Adaptation à l'étude par microscopie électronique* (Fig.4)

A l'heure actuelle, il est couramment admis que la plupart des anomalies observées dans l'évolution des propriétés optiques de couches très minces métalliques, sont essentiellement dues à la structure granulaire de ces dernières. On a cherché en particulier à montrer l'influence de la forme des grains sur les caractéristiques de ces anomalies /27/ /28/ /29/. A ce titre, il est donc intéressant d'étudier simultanément les propriétés optiques et la structure microscopique des couches. Après l'étude optique, la manipulation consisterait

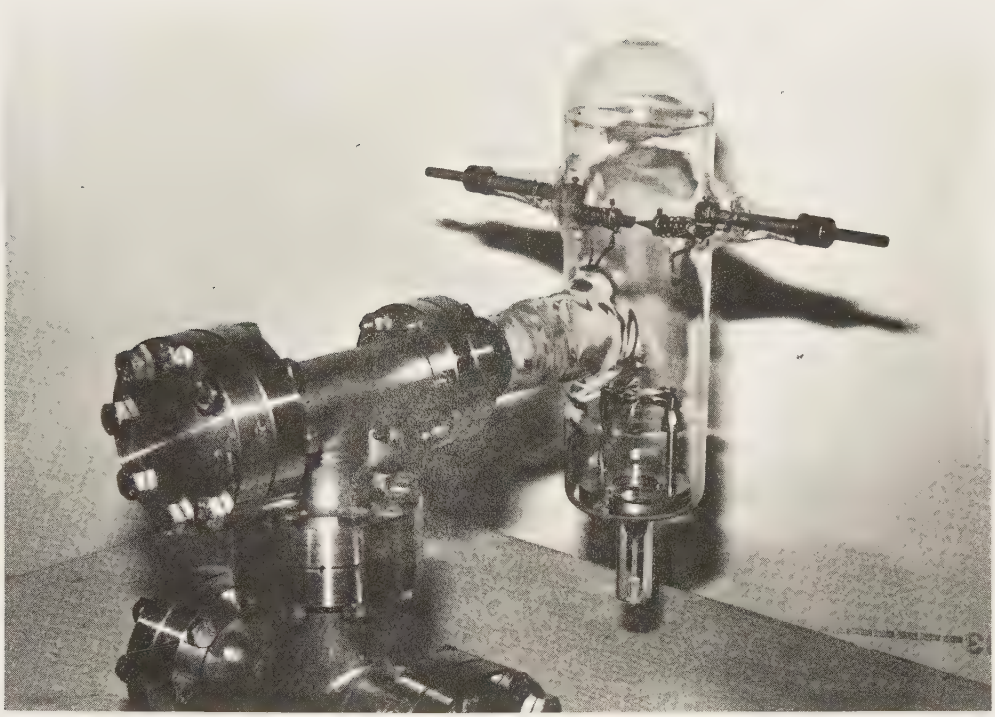


Figure 4 : Enceinte munie de passages électriques, basse tension, forte intensité

donc à décoller la couche de son support et à l'observer au microscope électronique. En fait, cette opération n'est pas réalisable pour deux raisons essentielles :

1°) Les couches minces n'étant pas toujours continues, leur décollement est impossible,

2°) Un tel procédé nécessite la mise à l'air des couches qui, tout en les oxydant, modifie d'autant plus leur structure et leurs propriétés qu'elles sont plus minces. Cette oxydation s'accentue,d'autre part, sous l'action du faisceau électronique /30/ /31/.

Pour remédier à cet état de fait, nous avons essayé d'effectuer des répliques au carbone de films minces, directement sous l'ultravide qui a servi à leur préparation. Pour cela, deux passages verre-métal sans joint sont situés à la partie supérieure de l'enceinte aux extrémités d'un diamètre. Ils sont reliés à l'intérieur de celle-ci à deux bâtonnets mobiles, en carbone spectroscopiquement pur, dont l'un taillé coniquement est en contact étroit avec une section oblique de l'autre. Dans ces conditions l'extrémité des électrodes en carbone est portée à incandescence par effet Joule; cela permet la vaporisation thermique d'une couche mince de carbone sur les zones, métallisée et nue, du support orienté convenablement. La projection a lieu par éclairs avec une remontée de pression jusqu'à 10^{-4} torr, la pression revenant à 6.10^{-9} torr après quelques minutes.

Nous devons noter qu'afin de conserver toute l'originalité de notre technique, nous avions essayé de vaporiser les couches de carbone à l'aide du four à induction. La trop faible puissance du générateur haute fréquence, et le point de fusion très élevé du carbone ont voué cette entreprise à l'échec, et ceci quelle que soit la forme du carbone utilisé.

Cette façon de procéder par répliques présente quelques avantages bien qu'elle ne permette pas l'observation directe de la structure de la couche sur son support. En particulier :

1°) Elle permet de conserver la structure de la couche mince métallique lors de son passage à l'air; des études ont montré qu'il en

était ainsi pour d'autres métaux tels que l'argent /32/.

2°) Pour obtenir un contraste convenable et observer éventuellement le relief de la couche,on peut effectuer un ombrage de la réplique de carbone, en vaporisant sur celle-ci, sous une incidence très oblique (70 à 80°),un métal à grains extrêmement fins,par exemple du platine ou du germanium . Cette dernière opération peut s'effectuer à l'extérieur de l'enceinte ultravide.

Malheureusement,avec la plupart des métaux des terres rares, l'obtention d'une réplique directe des couches sur leurs supports est quasiment impossible.Nous avons en effet remarqué à la suite d'autres auteurs /33/, l'impossibilité de détacher les couches de leurs supports quand ceux-ci sont convenablement nettoyés. Pour pallier cet inconvénient, nous avons projeté les couches directement sur des supports minces de carbone. On sait que la structure microscopique de la couche ainsi obtenue n'est rigoureusement pas la même que celle de la couche mince vaporisée sur son support de silice /34/. Cela permet, néanmoins, d'avoir une idée de la structure approximative des couches dont l'exploitation doit être faite avec une grande prudence.

III. LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La première condition à respecter pour obtenir un ultravide durable est la parfaite propreté de l'enceinte. Elle est nettoyée à l'aide d'acide fluorhydrique dilué, pendant dix minutes environ ,puis abondamment rincée à l'eau bidistillée, un étuvage à 300°C pendant une heure terminant l'opération.

L'enceinte, ouverte à sa partie supérieure, est ensuite montée sur le groupe de pompage grâce à un raccord verre-métal. Après la mise en place du creuset et du porte-échantillon, elle est fermée par un capuchon de verre pyrex soudé. Un petit orifice permet alors de placer, avant d'être obturé, le métal à évaporer dans le creuset. Ceci évite toute condensation sur le métal lors de la fermeture de l'enceinte.

Après avoir étuvé le corps de pompe à 150°C et l'enceinte à 350°C pendant 10 heures environ, sans jamais remonter au-delà d'une

pression de 10^{-5} torr, on atteint une pression limite de 5.10^{-10} torr dans le corps de pompe après refroidissement. La lame d'étalon étant protégée par un cache mobile, on dégaze alors le métal à vaporiser en augmentant progressivement sa température jusqu'à le projeter sur les parois du puits d'évaporation et former ainsi une couche getter.

Enfin, à l'aide d'un chalumeau, on chauffe l'étranglement du raccord de verre reliant l'enceinte au groupe de pompage, jusqu'à le rendre opaque et diminuer son diamètre. Lorsque la pression reprend sa valeur initiale, une flamme très chaude permet alors de sceller l'enceinte. Pendant cette opération, la pression peut remonter dans les enceintes jusqu'à 10^{-7} torr. Elle redescend, après refroidissement de la partie scellée, au-dessous de 10^{-9} torr. Sous l'ultravide statique ainsi obtenu, les couches minces métalliques sont vaporisées sur une zone de la lame d'étalon placée en position horizontale. Dans tous les cas, une ou deux couches getter du métal à étudier sont vaporisées préalablement dans le puits d'évaporation. Pendant la projection, la pression croît jusqu'aux alentours de 5.10^{-6} torr et redescend ensuite à une valeur voisine de 2.10^{-9} torr au bout de quelques minutes; elle est inférieure à 10^{-9} torr au bout d'une heure. Tout effet de pompage annexe, dû à l'adjonction de la jauge, est exclu eu égard au fait que celle-ci n'est mise en fonctionnement qu'au moment de la mesure. La zone non métallisée pendant la projection sert de référence lors des mesures optiques. Le support étant placé verticalement, celles-ci sont effectuées en incidence normale ou oblique à l'aide du montage décrit ci-dessous.

Notons encore qu'un tel procédé d'étude n'a pratiquement jamais été utilisé. Seul un article de W.E. MÜLLER /35/ mentionne l'emploi d'ampoules scellées, réalisées pour mesurer les facteurs de réflexion de couches minces d'europium, d'ytterbium, de strontium et de baryum; les couches étant vaporisées avant scellement. Or, on constate qu'au moment de la fermeture une certaine remontée de pression se produit, ce qui n'exclut pas la possibilité d'une légère oxydation. Indiquons également que H.MAYER /36/ étudie les propriétés optiques des métaux alcalins sous ultravide statique, l'enceinte étant simplement isolée du groupe de pompage par une vanne.

IV. LE MONTAGE OPTIQUE

La grande maniabilité des enceintes permet de les inclure aisément sur différents montages et de vérifier par exemple la reproductibilité des résultats obtenus. Nous disposons en fait de deux bancs de mesures optiques, de conception identique, l'un étant équipé d'un monochromateur à réseau, l'autre d'un monochromateur à prisme. Nous avons toujours réservé ce dernier montage à des fins de vérifications.

1. Description générale

L'ensemble du montage est représenté par la figure 5 et schématisé par la figure 6. Il permet de couvrir le domaine spectral 1900-8000 Å (ou 2000-10 000 Å selon le monochromateur utilisé) à l'aide de deux sources lumineuses qui sont :

- entre 1 900 Å et 4 000 Å une lampe au deutérium (munie d'une fenêtre en suprasil) de 60 W stabilisée en tension et refroidie par air, dont le maximum d'émission se situe vers 2 250 Å.
- entre 4 000 Å et 8 000 Å une lampe quartz-iode de 55 W à filament vertical, stabilisée en courant.

La lumière émise par ces lampes interchangeables est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur. A la sortie, la lentille L_1 condense le faisceau sur le diaphragme D dont l'image est formée sur la lame d'étalon E par la lentille L_2. Le faisceau transmis (ou réfléchi) est ensuite focalisé par la lentille L_3 (ou le miroir concave M) sur la partie sensible d'une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons. Celle-ci est montée sur un plateau à crémaillère qui permet de déterminer très exactement la position de réponse maximale.

Nous avons utilisé deux photomultiplicateurs, sensibles dans des domaines spectraux différents pour comparer les flux transmis ou réfléchis :

- dans le domaine spectral 1 900-5 000 Å un photomultiplicateur de type R 106,
- dans la région spectrale 5 000-8 000 Å un photomultiplicateur de type RCA 7102, refroidi par "effet Peltier" pour diminuer le courant d'obscurité et assurer une très grande stabilité.

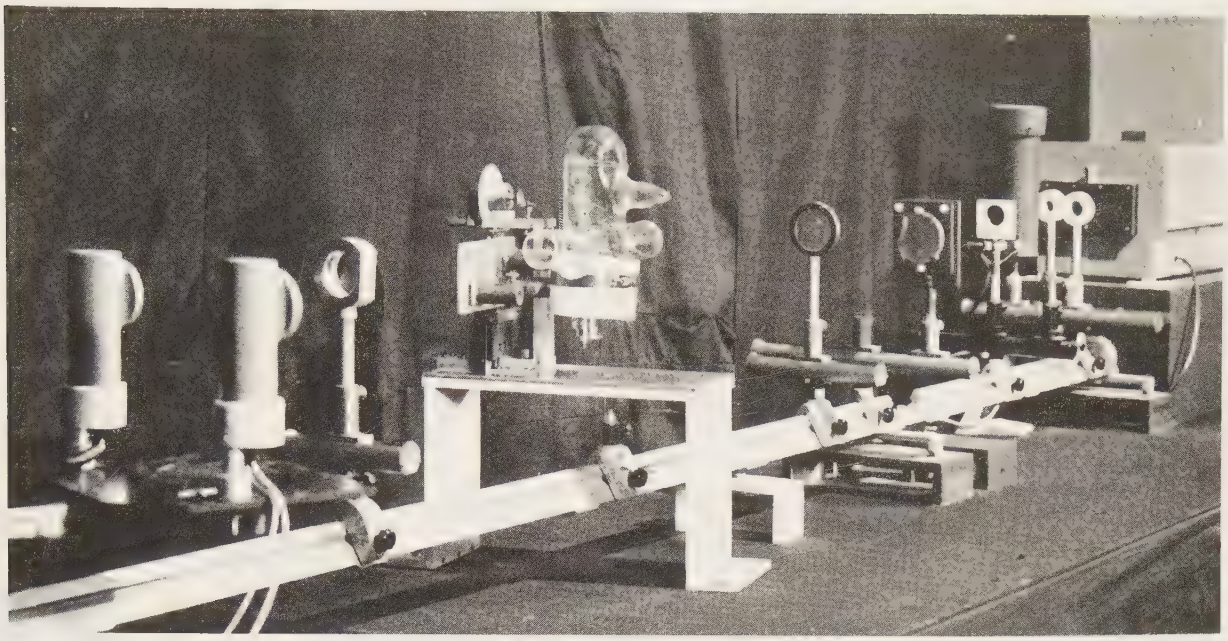
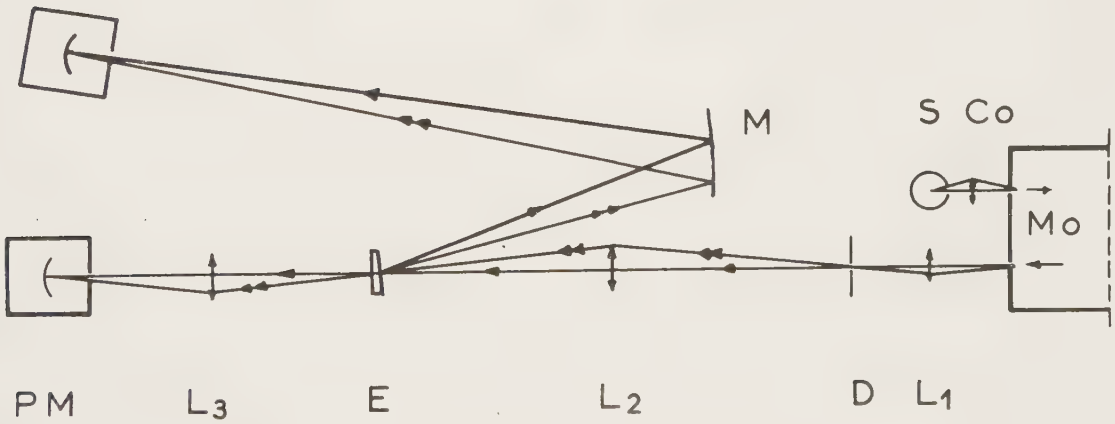


Figure 5 : Vue d'ensemble du montage



MONTAGE OPTIQUE

Figure 6 : Schéma du montage optique

2. *Les monochromateurs*

Les mesures ont été faites en utilisant un monochromateur Jarrel-Ash à trois réseaux interchangeables R_1,R_2,R_3, gravés à 1180 traits/mm et blazés :

- le premier R_1 pour 1 900 Å, utilisé entre 1 900 et 3 000 Å,
- le second R_2 pour 4 000 Å, utilisé dans le domaine spectral 3 000 - 6 000 Å,
- le troisième R_3 pour 7 500 Å, utilisé dans la région spectrale 6 000 - 8 000 Å.

La majorité des mesures a été faite avec des fentes de 200µ de largeur au maximum, ce qui assure une bande passante très étroite.

Notons qu'il y a deux problèmes essentiels dont il faut se préoccuper avec un monochromateur à réseau;le premier concerne le recouvrement des spectres.

A l'aide de filtres judicieusement choisis,nous nous sommes assurés que notre appareillage ne permettait pas de déceler un quelconque chevauchement des spectres d'ordre 1 et 2 dans le domaine spectral allant de 1 900 à 8 000 Å. Le choix de photomultiplicateurs sensibles dans les domaines très étroits de longueur d'onde nous a affranchi totalement de cette difficulté.

Le second problème dont il faut se préoccuper concerne l'ensemble du rayonnement parasite dû en majeure partie à la diffusion de la lumière par la surface du réseau. En interposant une lame de verre, à faces planes et parallèles, à l'entrée du monochromateur, nous avons pu constater la présence de radiations visibles dans la région spectrale ultraviolette. Compte tenu de la sensibilité spectrale du récepteur utilisé, notre appareillage indique que le pourcentage de ce flux énergétique diffusé est égal à 15% à 2 000 Å.Il tombe à 1% à 2 250 Å et devient négligeable vers 2 600 Å.Ceci se traduit par une erreur relative sur le facteur de transmission qui dépend de la variation spectrale de ce dernier, sans toutefois modifier l'allure générale du phénomène étudié et en particulier l'abscisse des extrémums observés.

Les réseaux présentent un autre inconvénient dès que l'on veut opérer en lumière polarisée. On sait, en effet, qu'inclus dans un montage de type Ebert, ils transforment la lumière incidente en lumière

partiellement polarisée, de direction variable selon le réseau utilisé. On observe alors qu'une orientation donnée du plan de section principale d'un polariseur, situé à la sortie du monochromateur, peut réduire notablement l'intensité du faisceau lumineux et empêcher toute mesure. Il faut donc dépolariser la lumière à la sortie du monochromateur avant de la polariser dans la direction voulue. Toutefois, dans le domaine spectral étudié 3 000-8 000 Å et pour les deux directions de polarisation parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence, l'utilisation du réseau R_2 entre 3 000 et 6 400 Å et du réseau R_3 entre 6 400 Å et 8 000 Å nous a donné toute satisfaction.

La lumière polarisée est obtenue grâce à un polariseur à champ normal qui exclut toute étude optique pour des longueurs d'onde inférieures à 2 800 Å.

Dans le but de vérifier la qualité de ce montage, nous avons effectué l'étude d'une couche mince d'argent en lumière polarisée et en incidence oblique, et avons obtenu des résultats identiques à ceux trouvés par d'autres auteurs /37/ /38/.

3. *Principe des mesures*

Une glissière sans jeu permet d'interposer alternativement la couche mince et la zone de référence de la lame d'étalon sur le trajet du faisceau lumineux incident. Pour une longueur d'onde donnée, la comparaison des flux transmis (ou réfléchis) par la couche mince ou son support se fait à l'aide des photomultiplicateurs qui transmettent le courant correspondant à un galvanomètre de sensibilité égale à 25.10^{-12} A/mm à 1 m. Les flux à comparer étant généralement du même ordre de grandeur, nous avons pu vérifier la linéarité des récepteurs utilisés. En outre, nous nous sommes assurés, grâce à une translation verticale de l'enceinte, tant de l'homogénéité macroscopique des couches vaporisées que de la parfaite qualité des supports diélectriques employés.

V. *RAPPEL DES FORMULES FONDAMENTALES*

Dans un milieu conducteur homogène et isotrope, d'indice n, la propagation d'une onde électromagnétique, caractérisée par le vecteur champ électrique $\vec{E}$ et le vecteur excitation magnétique $\vec{H}$, est régie

par les équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = - \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \qquad \vec{\nabla} . \vec{D} = \rho$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{i} \qquad \vec{\nabla} . \vec{B} = 0$$

où :

$\vec{D}$ est le vecteur induction électrique
$\vec{B}$ le vecteur champ magnétique
$\vec{i}$ le vecteur densité de courant avec $\vec{i} = \gamma \vec{E}$ (γ conductivité)
μ et ε la perméabilité et la permittivité du milieu considéré
ρ la densité de charges.

Dans ces conditions, l'équation de propagation s'écrit :

$$(1) \quad \Delta \vec{E} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

et admet pour solution $\vec{E} = \vec{E}_o \, e^{j(\omega t - \frac{nx}{c})}$ dans le cas de la propagation d'une onde plane selon un axe x'x.

En considérant que pour les fréquences optiques $\mu \simeq \mu_o$ et que $\varepsilon_o \mu_o c^2 = 1$, on déduit de l'équation (1) :

$$n^2 = \varepsilon_r - j \frac{\gamma}{\omega \varepsilon_o}$$

On est donc conduit à poser : $n = \nu - j\chi$

où :

ν est l'indice de réfraction
χ l'indice d'extinction qui traduit l'amortissement de l'onde, ν et χ étant appelés les "constantes optiques" du métal considéré. Il vient alors :

$$\nu^2 - \chi^2 = \varepsilon_r$$

(2)

$$2\nu\chi = \frac{\gamma}{\omega\varepsilon_o}$$

Nous allons raisonner dans le cas d'une couche mince idéale, homogène et isotrope, à faces planes et parallèles, d'épaisseur d,d'indice n, et déposée sur un support d'indice n_2, l'ensemble étant placé dans un milieu d'indice n_o. Nous envisagerons deux cas selon que l'on opère en incidence normale ou en incidence oblique.

Cas de l'incidence normale

Soit E_o, E_r, E'_r, E_t, les amplitudes respectives des ondes incidente , réfléchies, transmise , en incidence normale. Les facteurs de réflexion côté vide R, côté support R', et le facteur de transmission T sont définis par :

$$(3) \quad R = \left|\frac{E_r}{E_o}\right|^2 \qquad R' = \left|\frac{E'_r}{E_o}\right|^2 \qquad T = \frac{n_2}{n_o}\left|\frac{E_t}{E_o}\right|^2$$

La mesure de R, R', T et la connaissance des changements de phase correspondants peuvent permettre de déterminer séparément les grandeurs ν, χ, d comme l'a montré H. SCHOPPER /39/. Il est cependant plus aisé de déterminer une combinaison de ν, χ, d et en particulier la quantité $2\nu\chi d/\lambda$ qui se rattache moyennant certaines approximations aux facteurs R, R', T par des relations simples. En particulier, H.WOLTER /40/ a montré que l'on pouvait développer en série les relations (3) et en s'arrêtant aux termes du second ordre en d^2/λ^2, obtenir les formules:

$$(4) \quad R = \frac{(n_2 - 1 + 2\eta\nu\chi)^2 + \eta^2 (\nu^2 - \chi^2 - n_2)^2}{(n_2 + 1 + 2\eta\nu\chi)^2 + \eta^2 (\nu^2 - \chi^2 + n_2)^2}$$

$$R' = \frac{(n_2 - 1 - 2\eta\nu\chi)^2 + \eta^2 (\nu^2 - \chi^2 - n_2)^2}{(n_2 + 1 + 2\eta\nu\chi)^2 + \eta^2 (\nu^2 - \chi^2 + n_2)^2}$$

(4) avec $\eta = \frac{2\pi d}{\lambda}$

$$T = \frac{4n_2}{(n_2 + 1 + 2\eta\nu\chi)^2 + \eta^2 (\nu^2 - \chi^2 + n_2)^2}$$

Des formules précédentes, on déduit les relations permettant le calcul de la quantité $2\nu\chi d/\lambda$ à partir de R, R', T, soit :

$$(5) \quad \frac{2\nu\chi d}{\lambda} = \frac{1}{2\pi} \frac{n_o n_2}{n_2 - n_o} \frac{R-R'}{T} = \frac{n_o}{2\pi} \frac{1-R'-T}{T} = \frac{n_2}{2\pi} \frac{1-R-T}{T}$$

relations d'autant mieux vérifiées que l'épaisseur d de la couche est plus faible. Généralement, les couches les plus minces vérifient la relation de Wolter :

$$n_o (1 - R' - T) = n_2 (1 - R - T)$$

Pour ces couches (très minces ou peu réfléchissantes), on obtient en se limitant au premier ordre en d/λ une autre expression de l'absorption :

$$(6) \quad \frac{2\nu\chi d}{\lambda} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{4n_2}{(1 + n_2)T} - (1 + n_2) \right)$$

Le résultat est alors entaché d'une erreur d'autant plus grande que T est plus faible. Cependant, nous avons utilisé cette relation chaque fois que la mesure de R s'avérait trop délicate.

La détermination et le calcul de la combinaison $2\nu\chi d/\lambda$ présente un double intérêt :

1°) Elle est proportionnelle à l'énergie absorbée par unité de volume du conducteur.

Nous savons, en effet, que la puissance dissipée par effet Joule et par unité de volume est égale à :

$$P_v = \frac{1}{2} (E\, i^* + E^*\, i)$$

E^* et i^* étant les complexes conjugués de E et i. Avec $\vec{i} = \gamma \vec{E}$, il résulte que $P_v = \gamma |E|^2$. Or, d'après les relations (2),

$$\gamma = 2\omega\varepsilon_o \nu\chi \ ,$$

d'où $P_v = \frac{2\nu\chi}{\lambda} 2\pi c\varepsilon_o E^2$

La quantité $2\nu\chi d/\lambda$ est donc proportionnelle à l'énergie absorbée par unité de volume; par la suite, nous l'appellerons simplement "absorption".

2°) Elle est déterminée pour une couche mince donnée à partir de la seule mesure des facteurs de réflexion et de transmission, l'épaisseur d intervenant alors comme un facteur de proportionnalité dont la connaissance précise n'est pas indispensable. Ceci est intéressant lors de l'étude expérimentale de couches minces. En effet, la notion d'épaisseur bien que conduisant à une interprétation correcte des phénomènes observés ne traduit pas la réalité physique, nos couches minces étant granulaires dans les conditions usuelles. Ce n'est que dans le cas d'un modèle idéal de couche continue que cette notion garde tout son sens. Nous pensons donc qu'il serait bon de ne plus parler "d'épaisseur" lors de l'étude de couches minces métalliques, mais plutôt de quantité de métal déposée par unité de surface. Notons que cette idée a déjà été suggérée par d'autres auteurs. Cependant, outre la conception de ce modèle théorique, une idée de la valeur approximative de l'épaisseur au sens métrique du terme, peut servir de repère entre différents auteurs. Pour ce faire, on peut considérer /41/qu'hors des régions extrémales d'absorption, le facteur de transmission varie exponentiellement avec d. De plus, si l'on connaît les constantes optiques ν_∞ et χ_∞ du métal massif, le rapport$(2\nu\chi d/\lambda)/(2\nu_\infty\chi_\infty/\lambda)$ permet de déterminer une valeur approximative de "l'épaisseur". Malheureuse-

ment, les constantes optiques des terres rares ne sont pratiquement pas connues. Seuls deux articles de O'BRYAN /42/ et E. KERN /18/ donnent les valeurs de ν_∞ et χ_∞ pour le lanthane, le cérium et le néodyme dans un domaine spectral très étroit. Ces résultats sont traduits par les figures 7, 8 et 9. Dans la plupart des cas, nous nous sommes toujours limités à des couches minces de facteur de transmission supérieur ou égal à 25%, les dépôts les plus épais atteignant quelques centaines d'angströms d'épaisseur.

Cas de l'incidence oblique

Dans ce cas, il est intéressant d'opérer en lumière polarisée et de considérer séparément les composantes du champ électrique des ondes électromagnétiques :

$E_{//}$ parallèle au plan d'incidence

$E_{\perp}$ normale à ce plan.

On peut alors définir selon la direction du champ, les facteurs de réflexion et de transmission $R_{//}$, $T_{//}$ et $R_{\perp}$, $T_{\perp}$. Ils sont déterminés pour la couche mince par rapport aux facteurs de réflexion et de transmission $R_{//s}$, $T_{//s}$ ou $R_{\perp s}$ et $T_{\perp s}$ du support diélectrique isotrope d'indice n_2, calculés à l'aide des formules de Fresnel.

Les relations précédentes (4) établies avec un modèle de couche équivalente à la couche réelle, supposent en réalité que l'indice de cette couche fictive est unique et indépendant de la direction du rayonnement incident. L'anisotropie observée parfois avec les couches granulaires est alors due au fait que l'absorption pour les directions parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence est représentée par des fonctions différentes selon le cas /38/. Dans ces conditions, les relations liant les facteurs de transmission aux constantes optiques du film métallique sont données, en se limitant au 1er ordre et pour des couches très minces par /43/ /44/ :

$$(7)\quad T_{\perp} = \frac{4n_2 \cos\theta_o \cos\theta_2}{(\cos\theta_o + n_2 \cos\theta_2)^2 + \frac{2\nu\chi d}{\lambda} 4\pi (\cos\theta_o + n_2 \cos\theta_2)}$$

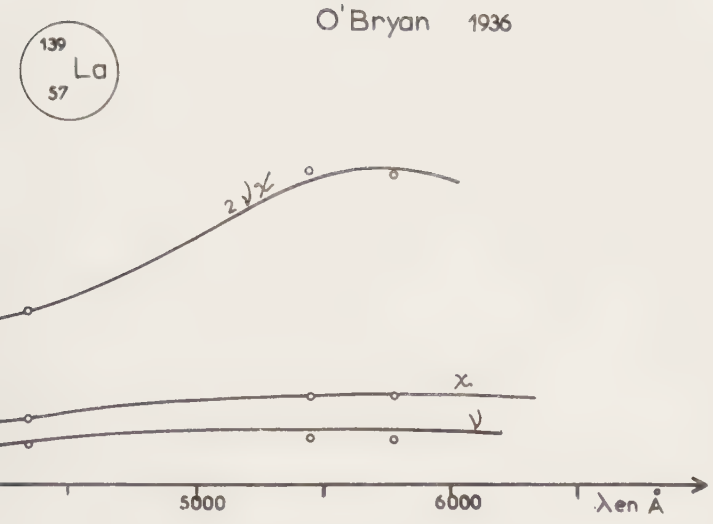


Figure 7

Courbes de O'BRYAN /42/
donnant les constantes optiques
ν_∞ et χ_∞ du lanthane

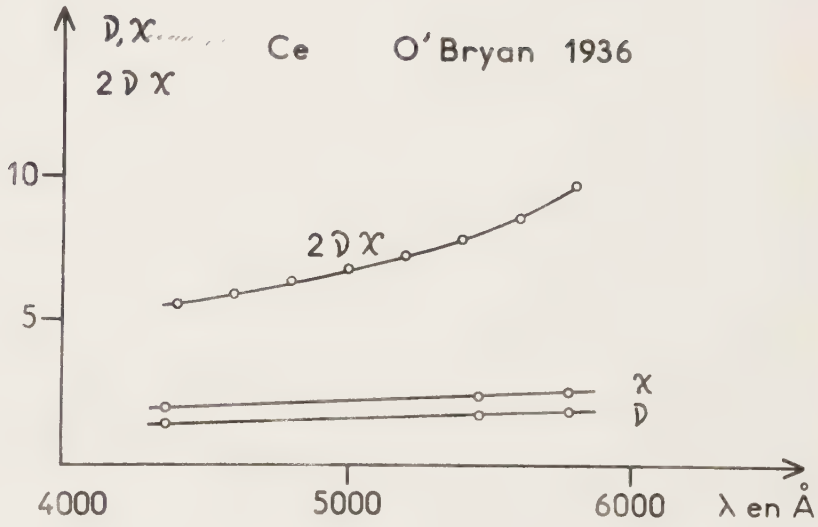


Figure 8

Courbes de O'BRYAN /42/
nant les constantes optiques
ν_∞ et χ_∞ du cérium

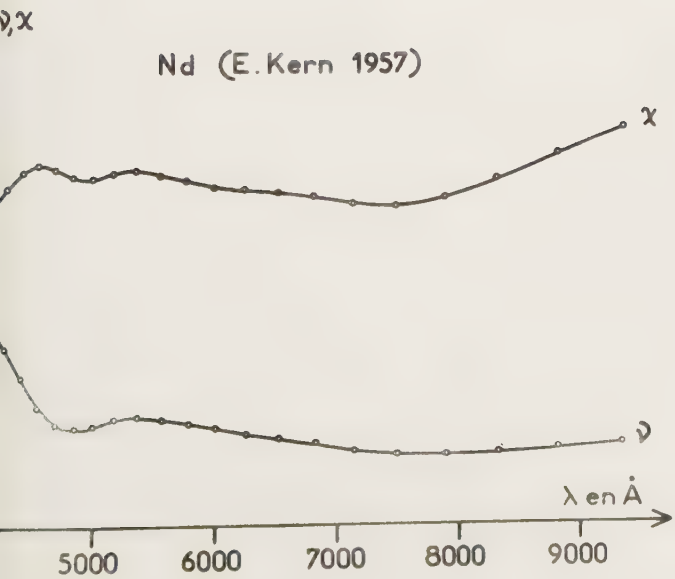


Figure 9

Courbes de E.KERN /18/
donnant les constantes optiques
ν_∞ et χ_∞ du néodyme

$$(7)\quad T_{//} = \frac{4n_2 \cos\theta_o \cos\theta_2 \,/\, (\cos\theta_2 + n_2 \cos\theta_o)}{(\cos\theta_2 + n_2 \cos\theta_o) + \frac{2\nu\chi d}{\lambda} 4\pi \cos\theta_o \cos\theta_2 + n_2 \frac{2\nu\chi d}{\nu^2+\chi^2} \frac{4\pi}{\lambda} \sin^2\theta_o}$$

où :

θ_o est l'angle d'incidence,

θ_2 l'angle de réfraction.

On constate qu'en incidence normale ($\theta_o = \theta_2 = 0$), on retrouve le résultat (6).

Pour des couches plus épaisses, les relations se compliquent singulièrement, mais il ressort cependant qu'une relation simple relie l'absorption aux facteurs de réflexion et de transmission $R_\perp$ et $T_\perp$ à savoir :

$$(8)\quad \frac{2\nu\chi d}{\lambda} = \frac{n_2}{2\pi} \cos\theta_2 \frac{1 - R_\perp - T_\perp}{T_\perp}$$

A l'aide des relations (5), (6), (7), (8), nous avons exploité l'ensemble des résultats expérimentaux que nous allons développer maintenant.

§§§

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

On peut distinguer deux grandes séquences parmi les lanthanides: les terres rares lourdes allant du gadolinium au lutétium ($64 \leq Z \leq 71$), les autres constituant les terres rares légères.Il faut cependant remarquer qu'eu égard à leur configuration électronique externe et à leurs propriétés,l'europium et l'ytterbium divalents, s'apparentent plus aux métaux alcalinoterreux(baryum, strontium)qu'aux terres rares. De même, l'yttrium de configuration électronique externe $4d\ 5s^2$ s'apparente aux terres rares les plus lourdes,de structure cristalline identique, et à ce titre est souvent étudié avec cette séquence. Ceci est en effet très intéressant, car cette similitude laisse prévoir certaines propriétés optiques assez semblables dont l'interprétation sera facilitée par le fait qu'il n'intervient pas,en ce qui concerne l'yttrium, de phénomènes relativistes ou magnétiques.En fait, cette analogie se manifeste dans toutes les propriétés physiques ainsi qu'en témoignent les courbes de la figure 10 qui rapportent les principales grandeurs caractérisant les terres rares que nous avons étudiées.Signalons,dès à présent,que cette séparation en deux grandes familles n'est pas arbitraire. Elle repose sur les deux points fondamentaux suivants :

- Le système cristallin se modifie lorsqu'on passe d'une série à l'autre (double hexagonal pour les terres rares légères, hexagonal compact pour les terres rares lourdes)ce qui peut se traduire par des propriétés optiques différentes entre les deux groupes.

- Les cases quantiques de la couche 4f des terres rares lourdes se complètent à deux électrons, cette couche s'étant remplie en suivant la règle de Hund* jusqu'à $4f^7$.

Nous avons donc étudié séparément les propriétés optiques des terres rares lourdes et des terres rares légères. Cette dernière étude nous ayant été suggérée par les résultats précédents, nous la présenterons en dernier lieu bien que cet ordre ne soit pas celui de la classification de Mendeleieff.

---

* La règle de Hund indique que les électrons occupent seuls les différentes cases d'une sous-couche jusqu'à ce qu'elles soient toutes occupées; les électrons suivants se plaçant dans les cases de manière que les spins des deux occupants soient opposés.Il y a quelques exceptions. En particulier, lorsque les cases d'une sous-couche sont toutes à demi occupées, on obtient une structure très stable qui est souvent conservée par addition d'un nouvel électron.Celui-ci occupe alors la sous-couche suivante prévue par la règle de Klechkowsky.

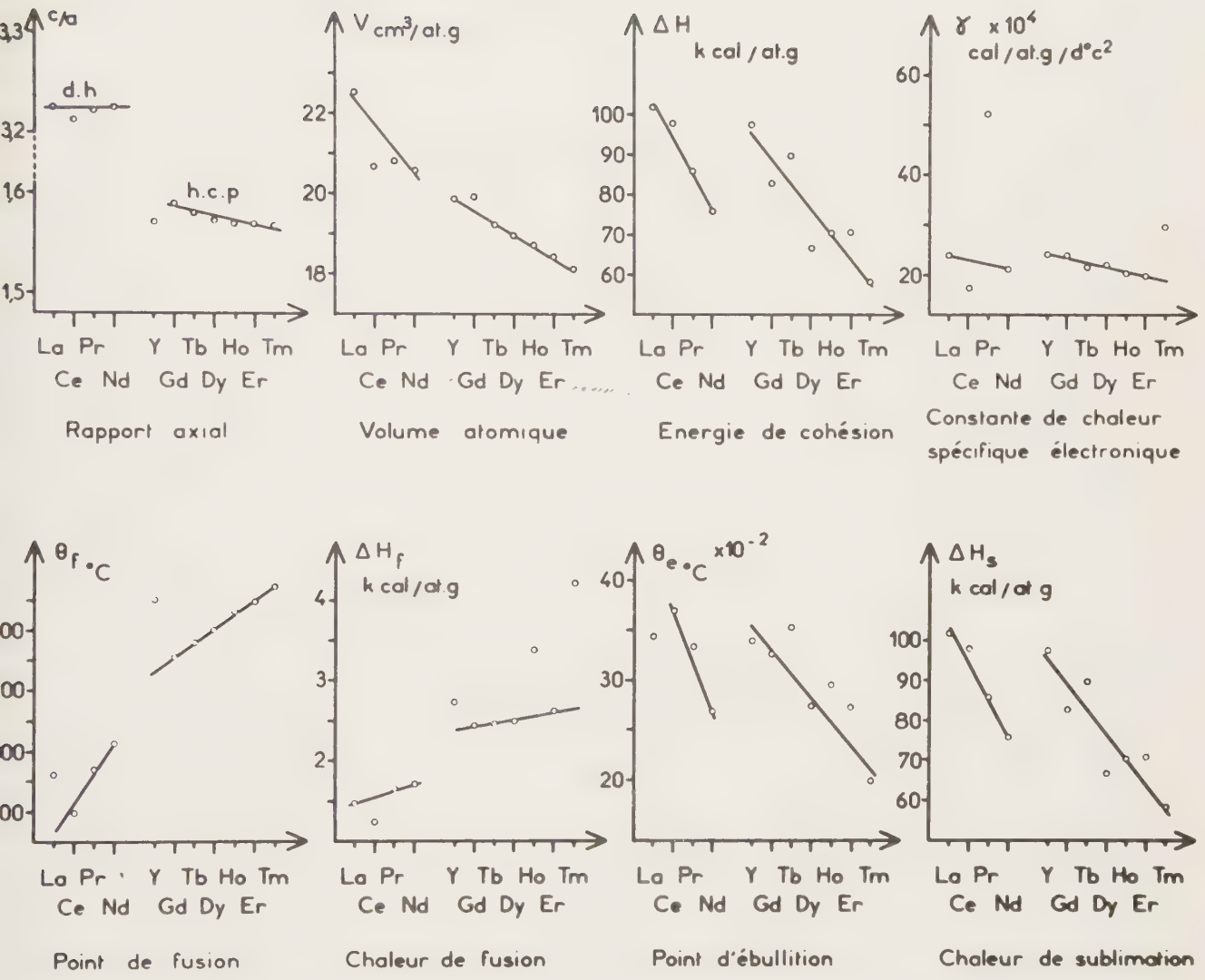


Figure 10 : *Principales grandeurs physiques caractérisant la famille des terres rares d'après les références /45/ /46/ /47/*

Les métaux que nous avons employés, fournis sous forme de copeaux par la Michigan Chemical Corporation, étaient purs à 99,9 %. Il faut remarquer que malgré les efforts effectués au stade de la fabrication /48/ ce taux reste faible par rapport à celui des métaux usuels; ceci exige l'élimination impérative de tout agent contaminant. Notre dispositif répond à une telle exigence.

A. TERRES RARES LOURDES

Dans cette série, nous avons étudié environ 70 couches minces de gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium et thulium . Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, nous y avons joint l'yttrium dont l'étude théorique est relativement plus aisée.Nous commencerons donc par donner les résultats de l'étude expérimentale de ce dernier.

I. COUCHES MINCES D'YTTRIUM

A une pression voisine de 10^{-9} torr, la projection de couches minces d'yttrium a lieu sans fusion du métal. Ceci impose un soigneux dégazage préalable.

Afin de montrer de façon quantitative l'intérêt de l'ultravide statique, nous avons étudié l'évolution dans le temps des variations spectrales du facteur de transmission de deux couches minces d'yttrium d'épaisseurs approximatives 20 Å et 150 Å. La figure 11 traduit les résultats obtenus pour la couche la plus mince.Les premières mesures (courbe 1) ont été effectuées, immédiatement après la projection, à l'aide du montage optique comprenant le monochromateur à réseau. A 24 h. d'intervalle, nous avons recommencé une série de mesures en utilisant un monochromateur à prisme (courbe 2). Cette méthode qui élimine tout risque d'erreurs systématiques permet, en vérifiant la reproductibilité des résultats, de constater que sous ultravide statique, l'évolution des propriétés des métaux très oxydables est négligeable.De même, l'exposition prolongée de dépôts sous ultravide statique n'entraîne que peu de modifications du facteur de transmission.La figure 12 montre l'é-

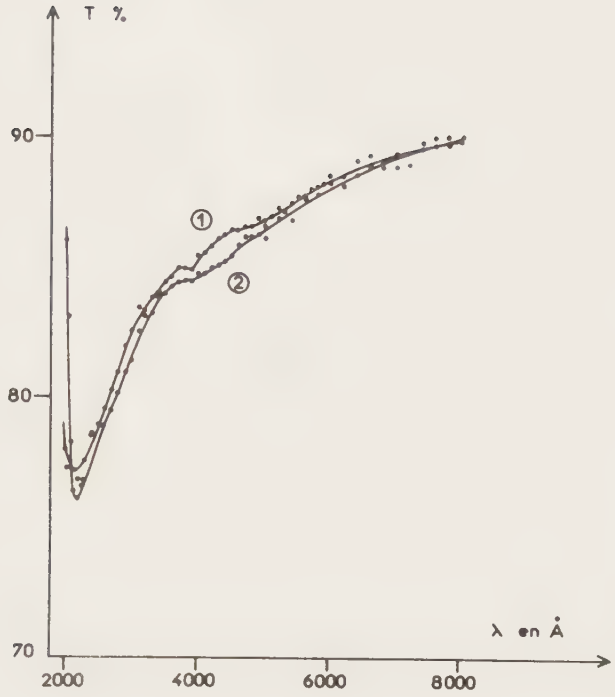


Figure 11 : Evolution en fonction du temps des variations spectrales du facteur de transmission d'une couche très mince (20 Å) d'yttrium.

1 - Montage utilisant un monochromateur à réseaux

2 - Montage utilisant un monochromateur à prisme, (mesures effectuées à 24h. d'intervalle)

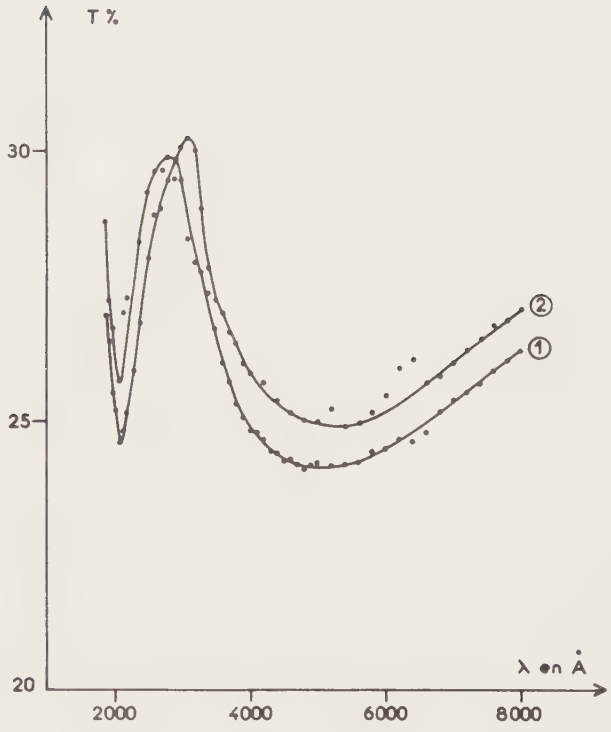


Figure 12 : Evolution du facteur de transmission d'une couche mince (150 Å) d'yttrium en fonction du temps.

1 - Mesures effectuées immédiatement après la projection

2 - Mesures effectuées après un vieillissement de deux mois et demi sous un ultravide statique de 10^{-9} torr

volution de ce facteur pour une couche mince d'yttrium (d'épaisseur voisine de 150 Å) après deux mois et demi de vieillissement sous un ultravide statique de 10^{-9} torr. On ne constate qu'une modification d'amplitude du facteur de transmission T, ne dépassant pas 1,5% dans l'ensemble du domaine spectral étudié.

D'autre part, la croissance de l'épaisseur des couches se traduit par une évolution des variations spectrales de T ainsi que le montre plus précisément la figure 13 où Y_1 et Y_4 correspondent aux deux couches des figures 11 et 12. Les variations correspondantes de l'absorption optique $2\nu\chi d/\lambda$, calculées à l'aide de la relation (6) sont représentées par la figure 14, en fonction de l'énergie du rayonnement incident. L'observation de ces courbes montre /49/ /50/la présence d'un premier maximum très marqué dont l'abscisse au voisinage de 5,6 eV dépend peu de l'épaisseur des dépôts. Dans la partie visible du spectre il existe un second maximum qui, réduit à une inflexion pour la couche Y_1 (d ≃ 20 Å) probablement granulaire, n'apparaît que pour des couches plus épaisses. Son amplitude croît avec leur épaisseur,tandis que son abscisse se déplace du côté des faibles énergies.Celle-ci atteint une limite inférieure voisine de 2,5 eV pour Y_4 (d ≃ 150 Å), vraisemblablement caractéristique du métal massif. L'yttrium présente donc un phénomène d'absorption analogue à celui étudié dans le cas des métaux alcalins par R.PAYAN & D.ROUX /51/.Afin d'interpréter convenablement l'origine de cette absorption, il nous a semblé logique de modifier la structure des couches en les portant à différentes températures. Notre étude a porté essentiellement sur la couche Y_4.La figure 15 traduit les résultats obtenus. Les courbes ① ② ③ ④ donnent les variations du facteur de transmission de cette couche portée respectivement aux températures de :

20°C (température ambiante)
100°C pendant 1 heure
150°C pendant 3 heures
250°C pendant 3 heures

En considérant qu'à un minimum du facteur de transmission correspond un maximum de l'absorption de la couche, on constate que la variation de température entraîne des modifications notables des effets observés,notam-

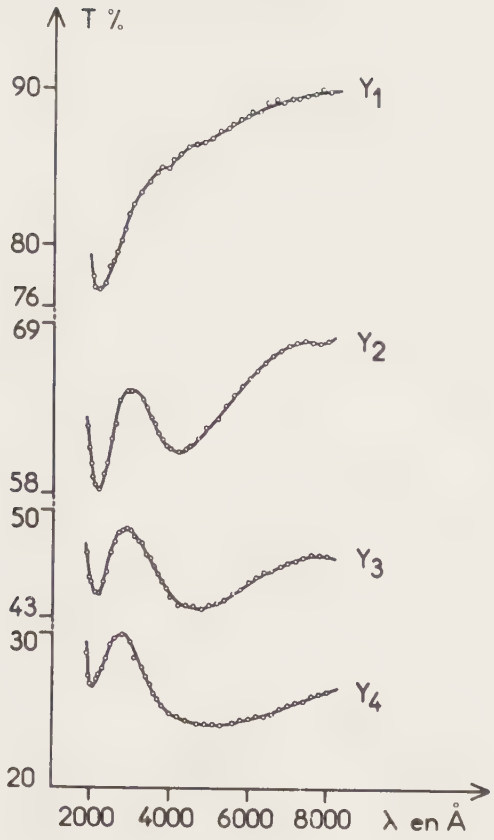


Figure 13

Variations spectrales du facteur de transmission de quatre couches minces d'yttrium d'épaisseurs comprises entre 20 Å et 150 Å.

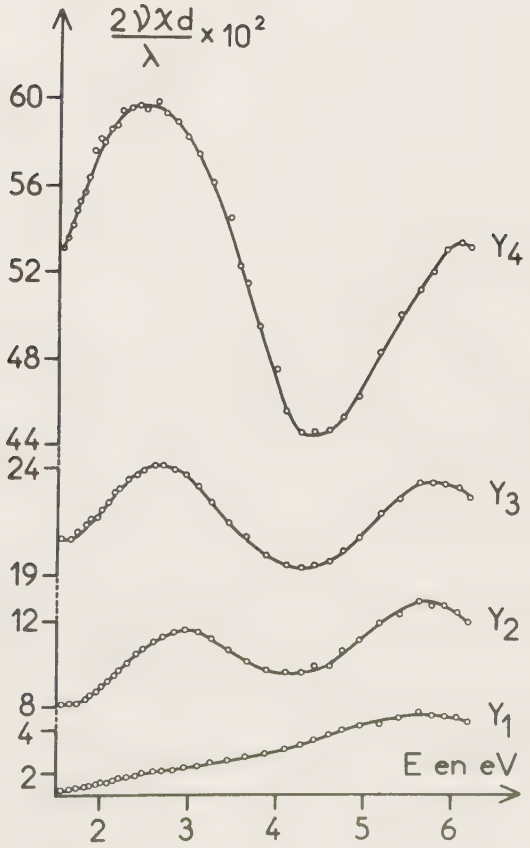


Figure 14

iations de l'absorption optique uatre couches minces d'yttrium jonction de l'énergie de la ra- tion incidente.

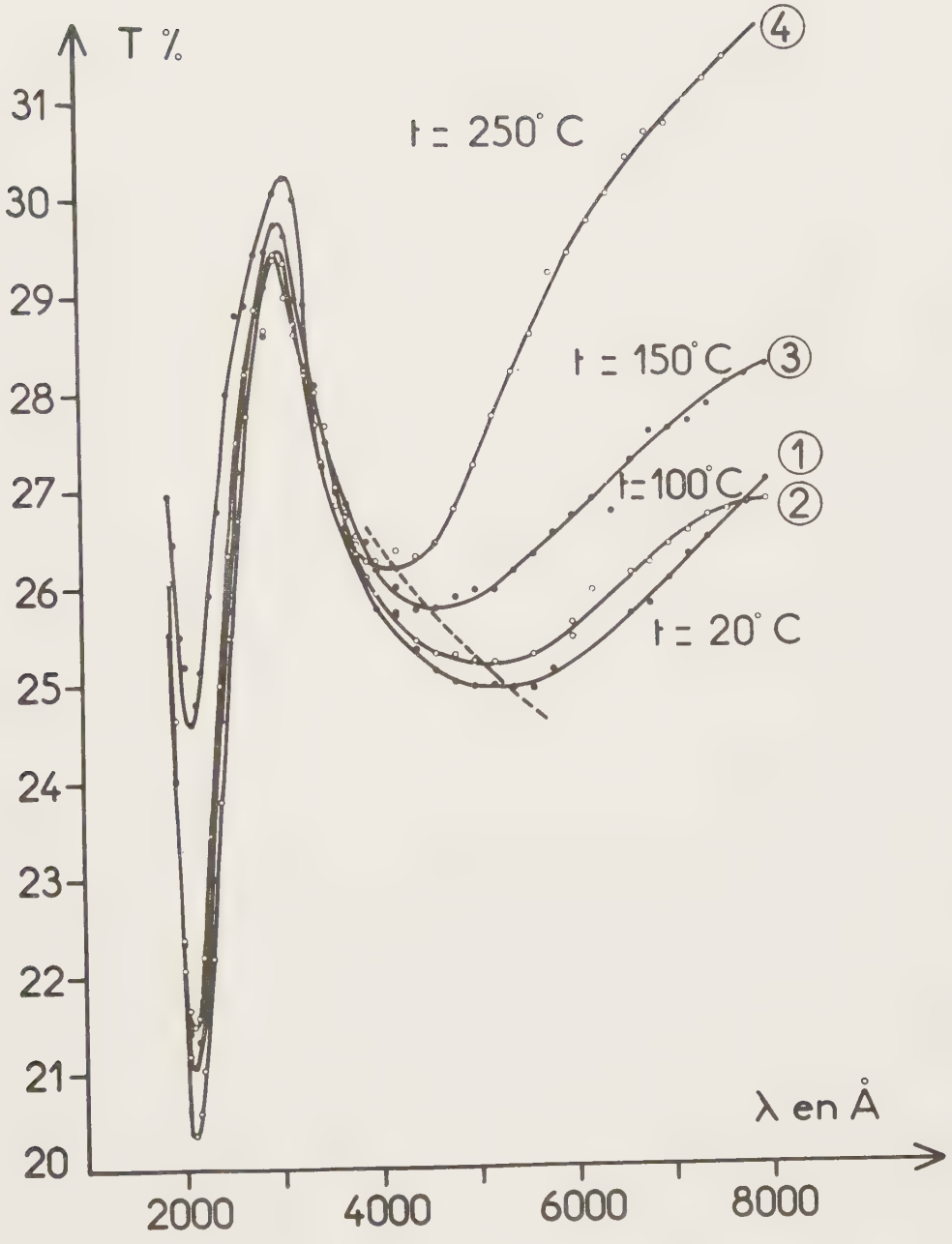


Figure 15 : *Variations du facteur de transmission d'une couche mince d'yttrium en fonction de la température.*

ment en ce qui concerne le phénomène se produisant dans la partie visible du spectre. La bande d'absorption correspondante se déplace vers les courtes longueurs d'onde et son intensité décroît lorsque la température augmente. Par contre, la position de la bande située à 5,6 eV n'est pas affectée par la variation de température. Seule son intensité augmente lorsque cette dernière croît. Ces résultats sont analogues à ceux mis en évidence dans le cas de couches minces d'or par R.PAYAN & G.RASIGNI /52/. Leur interprétation étant délicate (possibilité d'existence d'un phénomène anormal ou d'oscillations de plasma), l'observation de clichés de microscopie électronique apporte des informations complémentaires. En effet, on sait qu'il existe un lien très étroit entre les propriétés optiques et la structure des couches déposées sur leur support. La connaissance de cette dernière est donc nécessaire dans l'interprétation des résultats obtenus. La figure 16 représente l'aspect d'une couche mince d'yttrium (d'épaisseur d ≈ 50Å) observée dans les conditions précédemment décrites. On constate que les couches sont relativement planes et constituées de grains très fins qui semblent déposés sur un fond continu. Le diagramme de diffraction correspondant à cette structure est donné par la figure 17. On met en évidence la présence simultanée d'anneaux de diffraction correspondant au diagramme du métal et à celui de son oxyde Y_2O_3 (indices de Miller notés ox). Le diamètre de ces anneaux a été déterminé avec une précision voisine de 1,2 %. La présence d'anneaux n'appartenant pas au diagramme de l'yttrium n'est pas surprenante. En effet, la technique employée pour observer la structure des couches entraîne inévitablement une certaine oxydation des dépôts métalliques. De plus, nous savons que cette technique repose sur l'observation de couches préparées différemment de celles qui sont étudiées. Bien que limitée, la contribution de la microscopie électronique dans l'interprétation des résultats obtenus est néanmoins intéressante en ce sens qu'elle donne un aspect grossier de la structure des dépôts étudiés. Elle ne peut donc pas être la base d'une interprétation; elle peut seulement confirmer ou infirmer certaines assertions formulées à la suite de résultats expérimentaux plus sûrs. Dans ce but, nous avons observé systématiquement la structure des couches minces métalliques que nous avons étudiées.

Figure 16 : Cliché de microscopie électronique d'une couche mince d'yttrium. G = 29 400

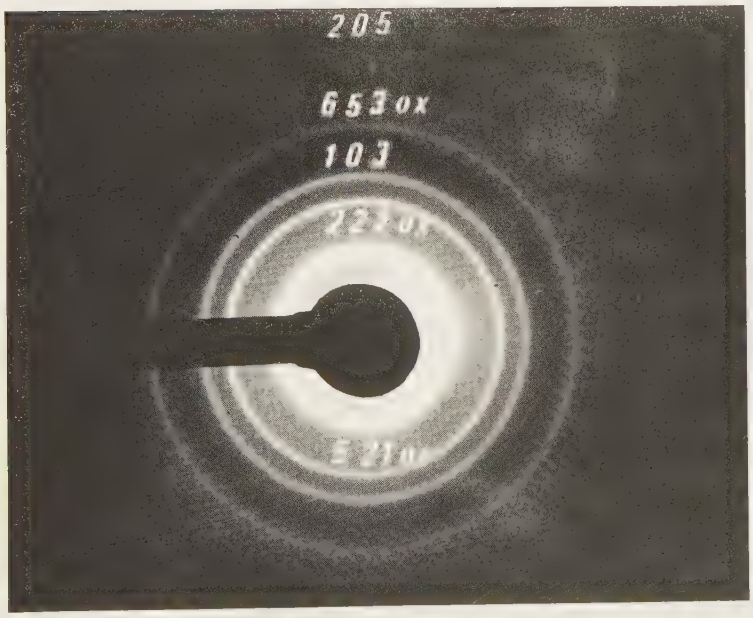


Figure 17 : Diagramme de diffraction d'une couche mince d'yttrium

II. COUCHES MINCES DE GADOLINIUM /53/

Elles ont été préparées sous ultravide statique à une pression voisine de 5.10^{-10} torr; la projection de chaque couche dure deux minutes environ, le métal étant fondu.

L'ensemble de nos résultats est représenté par les figures 18, 19, 20. Il faut signaler que nous avons opéré à une température supérieure à 20°C, pour ne pas être gêné dans nos observations par le ferromagnétisme du gadolinium dont la température de Curie est de 293°K.

Examinons tout d'abord l'évolution du facteur de transmission avec l'épaisseur des couches, estimée pour chacune d'elles à respectivement 15 Å pour G_1, 25 Å pour G_2, 40 Å pour G_4, 80 Å pour G_5 et 100 Å pour G_6.

On constate les faits suivants :

- Dans la région spectrale ultraviolette, il existe, dans tous les cas, un minimum marqué dont l'abscisse se situe invariablement à 2 200 Å comme dans le cas de l'yttrium.

- Dans la région spectrale visible, il apparaît un second minimum dont l'amplitude et la position dépendent de l'épaisseur des couches.

Lorsque celle-ci croît, on note en particulier que :

1°) L'abscisse du minimum se déplace légèrement du côté des grandes longueurs d'onde et tend très rapidement vers une position limite au voisinage de 4 000 Å. La totalité de ce déplacement s'effectue pour une variation d'épaisseur entre G_1 et G_2 de 10 Å seulement.

2°) L'amplitude de cet extrémum augmente avec la quantité de métal déposée sur la surface du support.

On constate que R et T présentent un aspect quasi "complémentaire" dans toute l'étendue spectrale pour les couches les plus minces (G_1, G_2). Cette complémentarité n'est conservée que dans la région spectrale visible pour des dépôts plus épais (G_3 à G_6); un large minimum apparaît alors sur R entre 2 000 et 3 000 Å.

Ces résultats permettent de conclure dès à présent que des couches minces de gadolinium de quelques dizaines d'angströms seulement

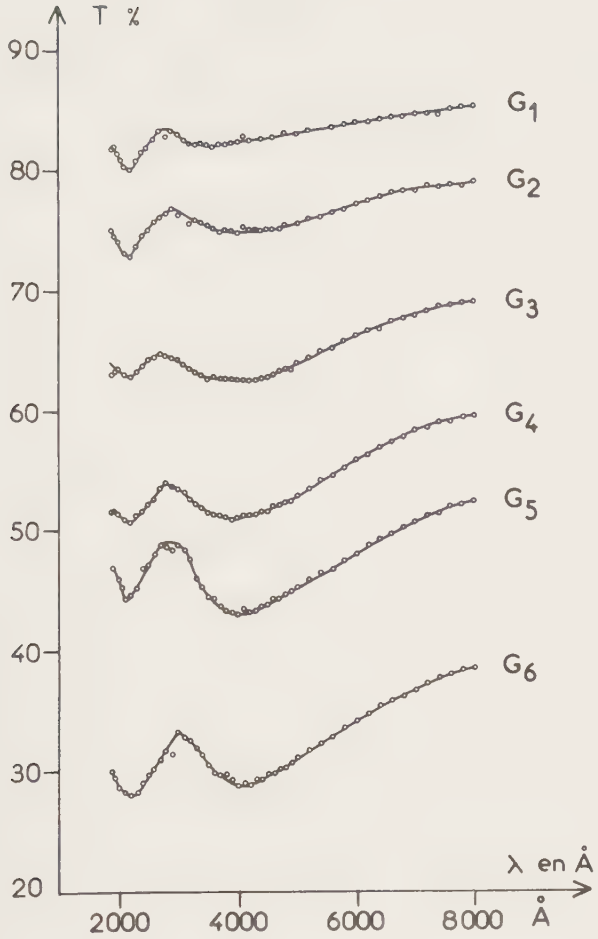


Figure 18

Variations du facteur de transmission de six couches minces de gadolinium en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente.

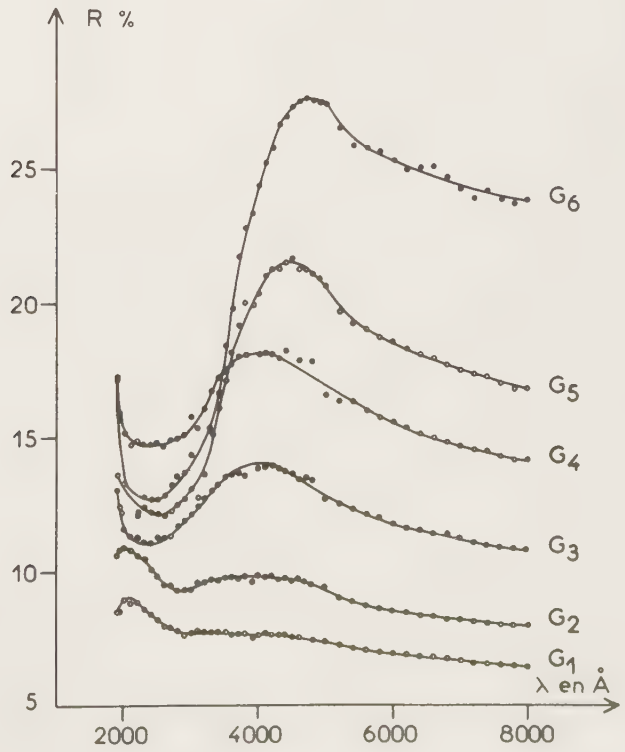


Figure 19

iations spectrales du facteur réflexion de six couches min- de gadolinium.

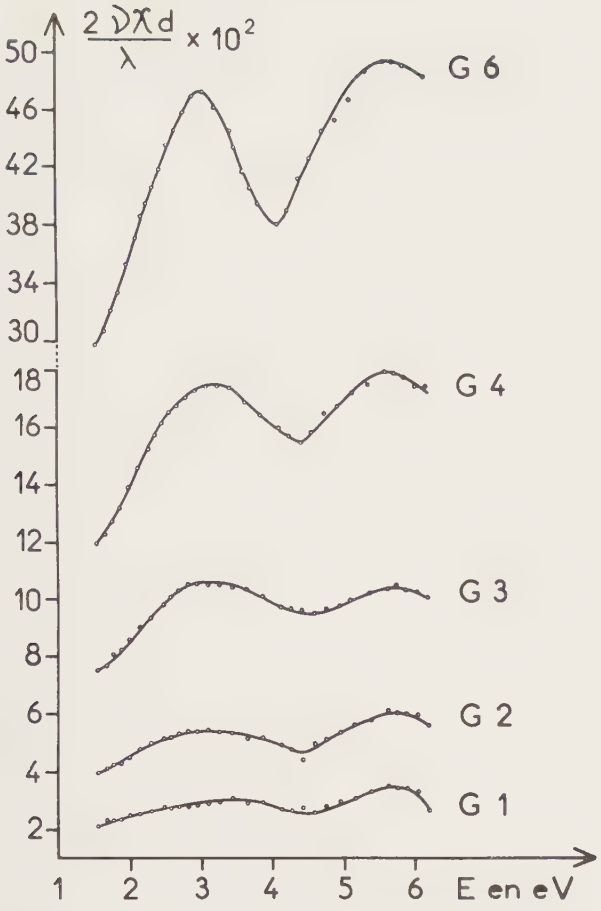


Figure 20

Variations de l'absorption optique de cinq couches minces de gadolinium en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

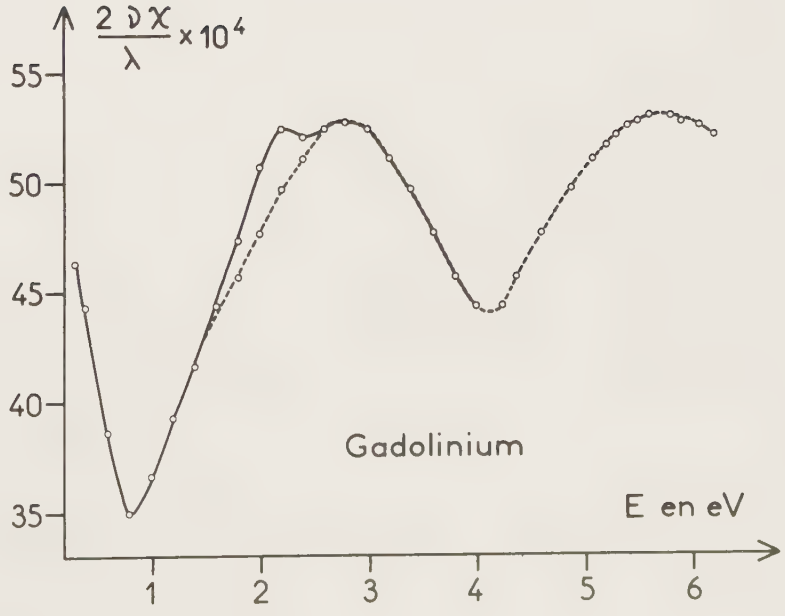


Figure 21

tions de l'absorption
ue d'une couche mince
dolinium :

Résultats de C.Ch.
SCHÜLER /11/

Nos résultats

sont déjà continues, et ont un comportement optique analogue à celui du métal massif. Pour tirer le maximum d'informations à partir de ces données, nous avons calculé l'absorption optique $2\nu\chi d/\lambda$, représentée par la figure 20 qui traduit l'ensemble des résultats obtenus.On constate que le comportement de l'absorption est en tout point identique à celui de l'yttrium. On note l'existence de deux maximums dont l'un est invariablement situé à 5,7 eV. Le second a une amplitude et une position qui dépendent de l'épaisseur des dépôts mais son abscisse se fixe rapidement à 3,2 eV.

On ne trouve dans la littérature actuelle, que très peu de travaux se rapportant à l'étude des propriétés optiques du gadolinium /4/ /11/ /17/. Pour des couches relativement épaisses (500 Å < d < 1 200 Å), C.Ch.SCHULER a cependant calculé l'absorption optique $\frac{2\nu\chi d}{\lambda}$ dans le domaine énergétique 0,3 à 4 eV. Ainsi que le montre la figure 21, nos différents résultats sont assez cohérents; la courbe en pointillés représente la courbe G_6 de la figure 20.

Afin d'interpréter de façon satisfaisante la nature des extrémums observés pour l'absorption, on sait qu'il est indispensable de connaître la structure de la couche déposée sur son support lors de l'étude optique. Une approche de celle-ci est obtenue selon le procédé précédemment décrit et avec les mêmes réserves. Il faut noter que l'observation de la structure des couches très minces telles que G_1,G_2,G_3 est particulièrement difficile. De forts grossissements révèlent que ces couches sont relativement planes et à grains très fins ainsi que le montrent les figures 22 et 23. L'observation de la structure des couches plus épaisses est plus aisée. Pour les mêmes grossissements que dans le cas précédent, son aspect est donné par les figures 24 et 25 . Ces différents clichés montrent donc que les couches minces de gadolinium, à grains excessivement fins, sont quasiment continues dès leur formation. Par suite, les variations spectrales des grandeurs optiques étudiées ne paraissent pas pouvoir être expliquées en faisant appel à la granularité des dépôts. Nous verrons ci-dessous que cette assertion se trouve effectivement vérifiée.

Figure 22 : Cliché de microscopie électronique d'une couche très mince de gadolinium.
G = 104 000

Figure 23 : Micrographie d'une couche très mince de gadolinium. G = 176 800

Figure 24 : Cliché de microscopie électronique d'une couche épaisse de gadolinium. G = 104 000

Figure 25 : Cliché de microscopie électronique d'une couche épaisse de gadolinium. G = 176 800

III. COUCHES MINCES DE TERBIUM /54/ /55/

Elles ont été préparées et étudiées sous ultravide statique à une pression voisine de 10^{-9} torr. Les résultats suivants sont relatifs à cinq d'entre elles, d'épaisseurs inférieures à 150 Å, déposées sur des supports de quartz. Dans le domaine spectral 1 900-8 000 Å, nous avons mesuré simultanément leurs facteurs de transmission et de réflexion (Figs. 26 et 27). La synthèse de ces résultats est donnée par la figure 28 qui représente les variations de la quantité $2\nu\chi d/\lambda$ proportionnelle à l'absorption optique. L'observation de ces courbes permet de faire les constatations suivantes :

- Les couches minces de terbium présentent une bande d'absorption dont la position, au voisinage de 5,9 eV, est indépendante de l'épaisseur des dépôts. Cette bande, qui se retrouve sur l'yttrium et le gadolinium semble caractéristique du métal massif et correspond vraisemblablement à une transition électronique entre bandes d'énergie.

- Lorsque l'épaisseur des couches croît, il apparaît, dans la partie visible du spectre, une bande d'absorption, dont l'abscisse se déplace entre 3,7 et 2,5 eV. Dès que le facteur de transmission des couches devient inférieur ou sensiblement égal à 50%, il semble que la position de l'extrémum tende vers une longueur d'onde limite, voisine de 4 800 Å, qui caractériserait le maximum d'absorption pour des couches très épaisses. D'autre part, on constate que son amplitude augmente avec l'épaisseur des dépôts. Elle devient supérieure à celle du maximum observé dans la région spectrale ultraviolette dès que $T \leqslant 45\%$.

Afin d'interpréter correctement la présence d'un maximum d'absorption dans la région spectrale visible, il est nécessaire de disposer de données complémentaires. En particulier, toute modification de la structure microscopique d'une couche doit entraîner une variation du phénomène observé. Nous avons déjà vu que l'on peut réaliser une telle modification en portant la couche mince à différentes températures, sous réserve que celles-ci n'entraînent pas une oxydation du dépôt. Nous avons donc étudié l'absorption optique d'une couche mince ($d \simeq 150$ Å) de terbium portée successivement et pendant trois heures aux températures $t_1 = 20°C$, $t_2 = 100°C$, $t_3 = 150°C$, $t_4 = 250°C$, $t_5 = 300°C$. La figure 29 montre que lorsque la température croît, l'amplitude du maximum d'absorption situé dans la région spectrale visible

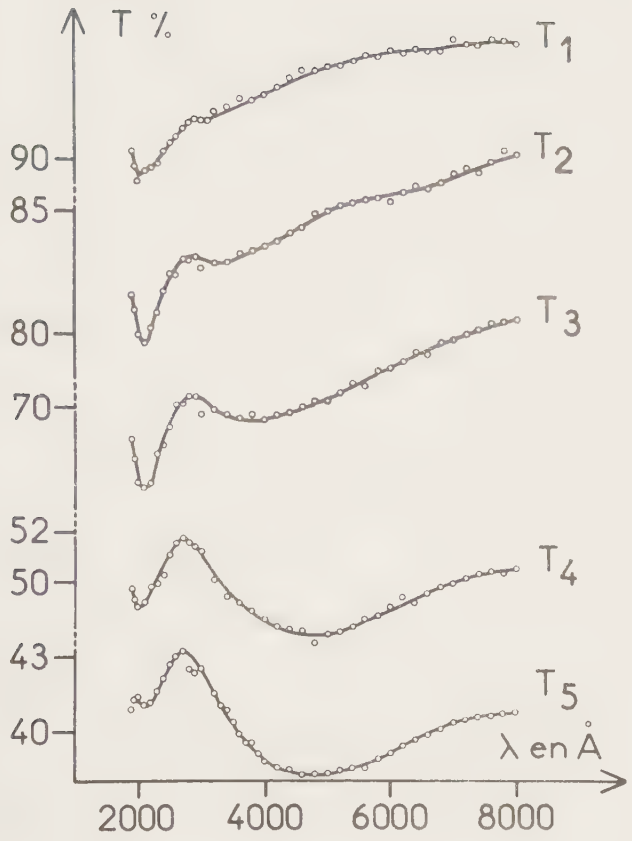


Figure 26

Variations du facteur de transmission de cinq couches minces de terbium en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente.

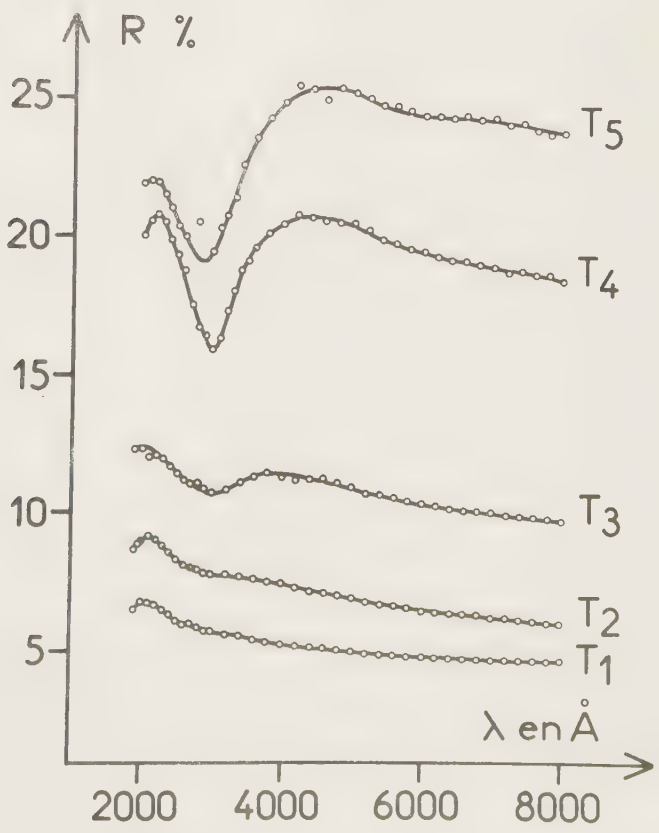


Figure 27

ations spectrales du facteur éflexion de cinq couches min- de terbium.

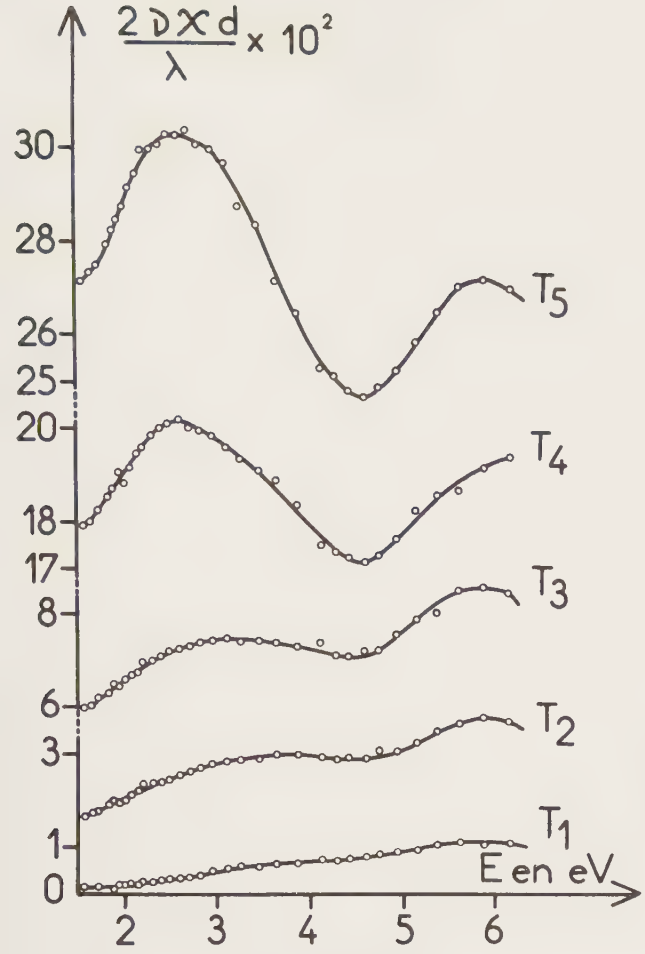
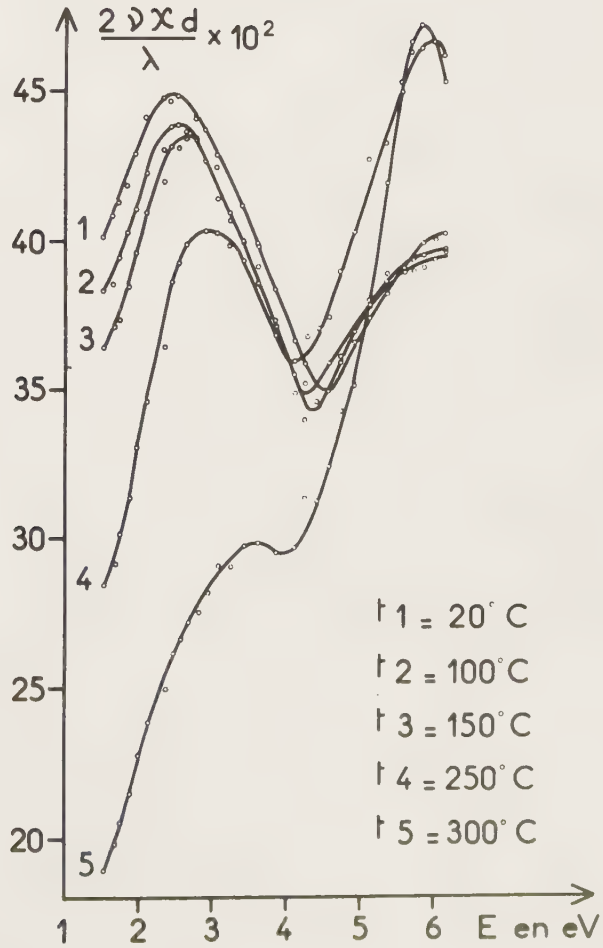


Figure 28

Variations de l'absorption de cinq couches minces de terbium en fonction de l'énergie de la radiation incidente.

Figure 29

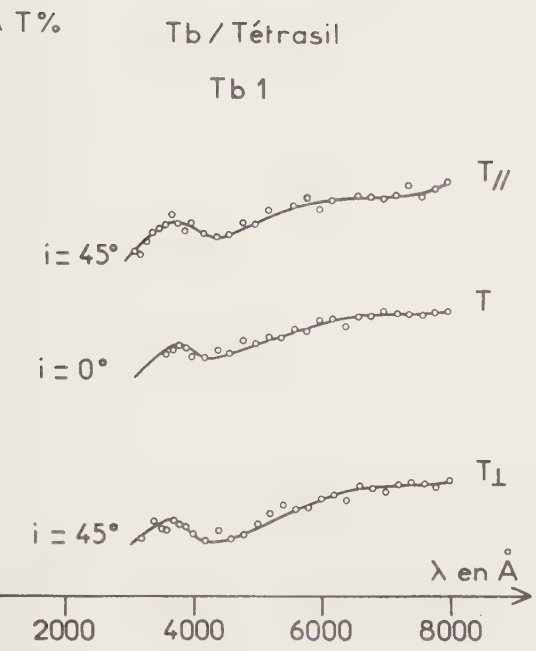
fluence de la température r les variations de l'ab- rption optique d'une cou- e mince de terbium.



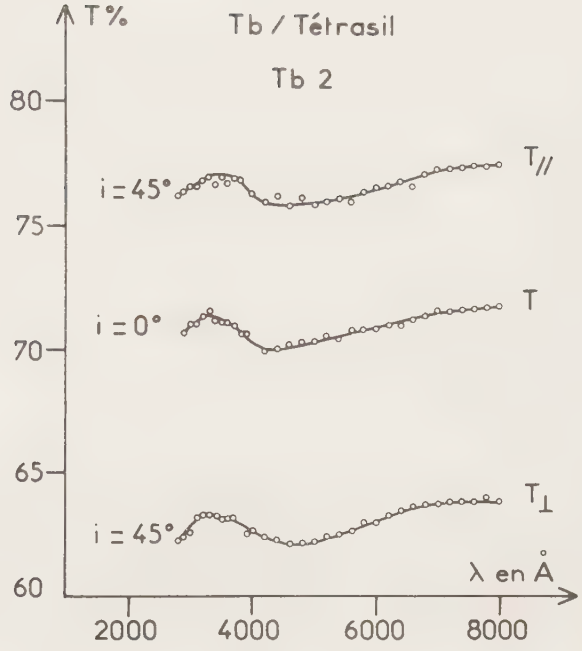
décroît fortement tandis que son abscisse se déplace vers les grandes énergies; par contre, l'abscisse du maximum observé à 5,9 eV n'est pas affectée par ces variations thermiques.

L'ensemble de ces résultats peut alors suggérer la présence d'oscillations de plasma qui se produiraient entre 2 et 3 eV. Nous avons donc étudié, en lumière polarisée et pour des angles d'incidence de 0° et 45°, les facteurs de transmissions T, $T_{\perp}$ et $T_{//}$ de couches très minces de terbium déposées sous ultravide statique (5.10^{-10} torr) sur des supports de tétrasil. Les figures 30 a, b, c, traduisent l'ensemble des résultats obtenus. En incidence normale (i=0°) et par comparaison avec les résultats précédents, on peut noter une faible influence du support sur les propriétés optiques. Ce fait avait déjà été signalé pour d'autres métaux par O.A. OKORIE & *al* /16/ et par G. RASIGNI et ses collaborateurs /34/. L'allure générale du phénomène n'est cependant pas altérée, mais un léger déplacement des extrémums se produit vers les grandes longueurs d'onde. L'observation la plus importante, pour une couche mince donnée, figure dans l'identité des résultats obtenus soit en incidence normale, soit en incidence oblique et ceci indépendamment de la direction de polarisation du rayonnement incident. Lorsque l'épaisseur des dépôts croît, l'amplitude du phénomène augmente, tandis que son abscisse se déplace vers les grandes longueurs d'onde pour se fixer très rapidement vers 4 600 Å (2,69 eV). Par suite, et si le phénomène observé est justiciable de la théorie des oscillations de plasma, nous nous trouvons dans le cas où un seul domaine d'absorption se manifeste dans les trois cas: T, $T_{\perp}$, $T_{//}$. Nous montrerons, plus loin, que cette situation particulière est étroitement liée à la structure des couches déposées sur leur support. Il est donc très important de connaître leur aspect.

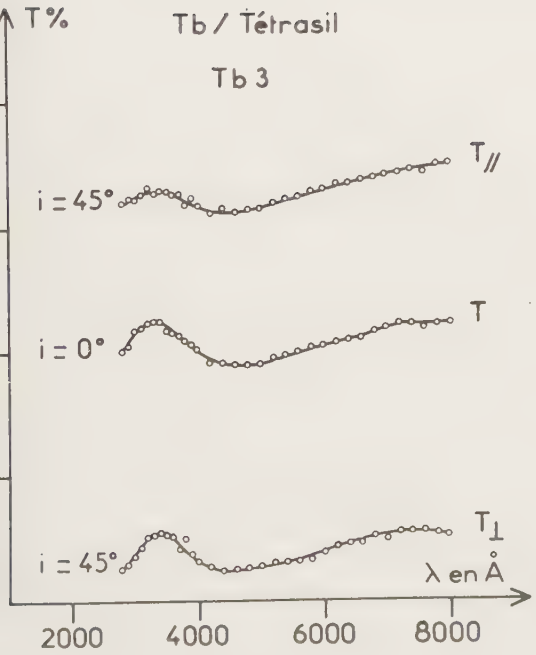
La figure 31 représente un cliché de microscopie électronique d'une couche mince de terbium. Elle révèle que celle-ci est formée de grains métalliques très fins qui ne sont pas sphériques. Cette observation sera d'un grand secours dans l'interprétation des résultats obtenus.



a



b



c

Figure 30 a, b, c

Variations spectrales du facteur de transmission pour trois couches minces de terbium étudiées en incidence normale (T) et en incidence oblique (i = 45°) parallèlement $T_{//}$ ou perpendiculairement $T_{\perp}$ au plan d'incidence.

Figure 31 : Cliché de microscopie électronique d'une couche mince de terbium. G = 29 400

IV. COUCHES MINCES DE DYSPROSIUM /55/

Cette étude a porté sur une quinzaine de couches d'épaisseurs comprises entre 15 Å et 100 Å , préparées dans les mêmes conditions que les précédentes. Il faut noter que le métal se sublime. Les figures 32 et 33 traduisent les variations spectrales des facteurs de transmission et de réflexion mesurés simultanément pour sept d'entre elles, tandis que la figure 34 représente les variations de l'absorption optique en fonction de l'énergie du rayonnement incident. On constate que le comportement optique de la quantité $2\nu\chi d/\lambda$ est identique à celui des éléments lourds déjà étudiés. En particulier, l'observation des courbes de la figure 34 met en évidence l'existence de deux maximums dont l'un est situé au voisinage de 5,5 eV tandis que le second n'apparaît nettement dans la région spectrale visible que pour les couches les plus épaisses. Ce dernier appelle les remarques suivantes . Lorsque l'épaisseur des couches croît, son amplitude A_V augmente et devient supérieure à celle A_{UV} du pic observé dans la région spectrale ultraviolette. D'autre part, son abscisse se déplace vers les faibles énergies pour se fixer à 2,45 eV pour les couches les plus épaisses selon le tableau ci-dessous :

Couches	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7
Abscisse A_V (eV)	4,5	3,55	2,92	2,80	2,55	2,40	2,45
Abscisse A_{UV}(eV)	5,5	5,55	5,6	5,3	5,4	5,5	5,3
$\frac{A_V}{A_{UV}}$	0,805	0,856	0,926	1	1,098	1,025	1,085

Il résulte de ces variations que la présence des deux maximums d'absorption entre 2 000 et 8 000 Å est justiciable de la même interprétation que dans le cas des éléments précédents. Cela est d'autant plus vrai que les clichés de microscopie électronique (Figs. 35, 36) montrent que les couches étudiées, polycristallines, présentent toujours un fond continu.

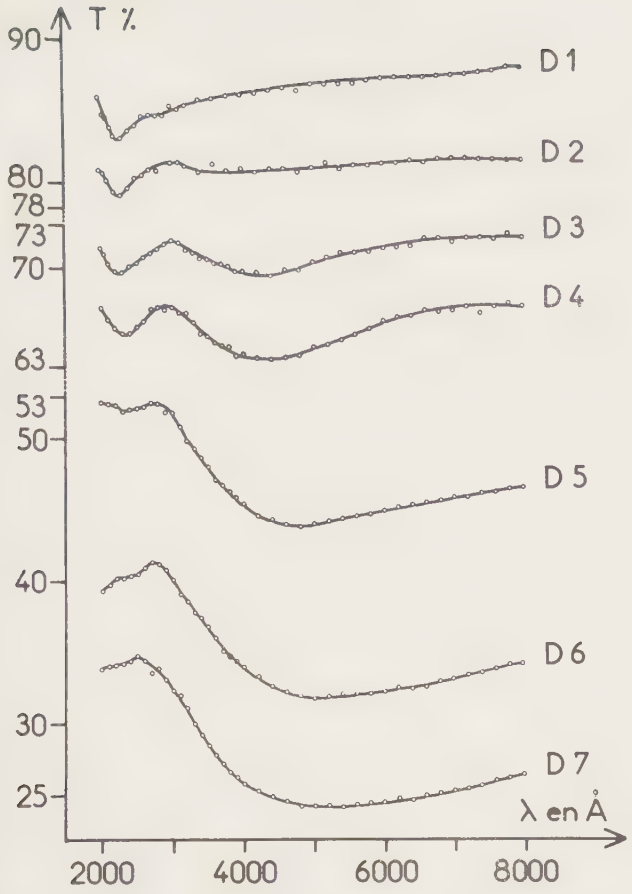


Figure 32

Variations du facteur de transmission de sept couches minces de dysprosium en fonction de l'énergie de la radiation incidente.

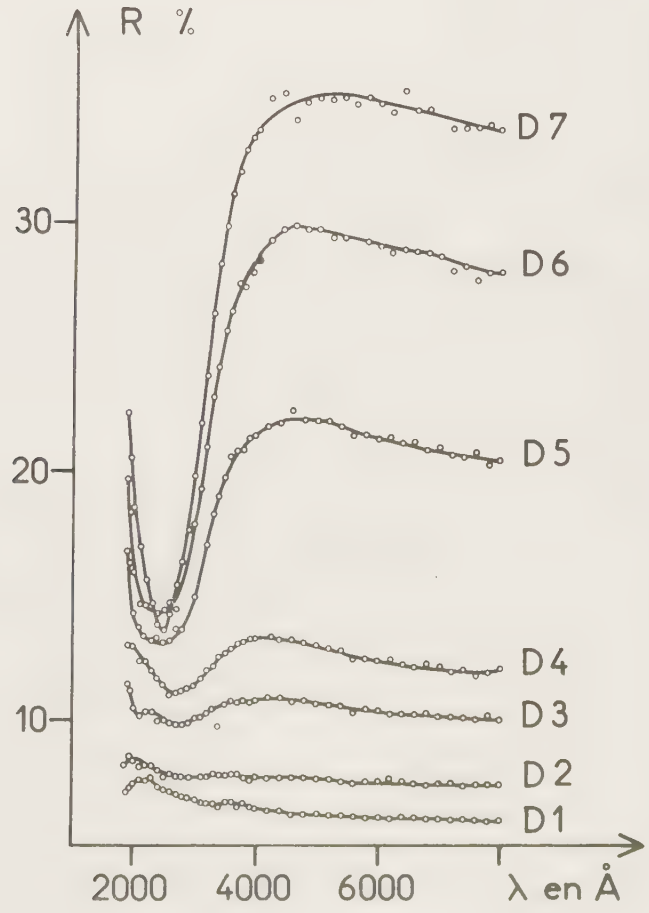


Figure 33

ations spectrales du facteur éflexion de sept couches min- de dysprosium.

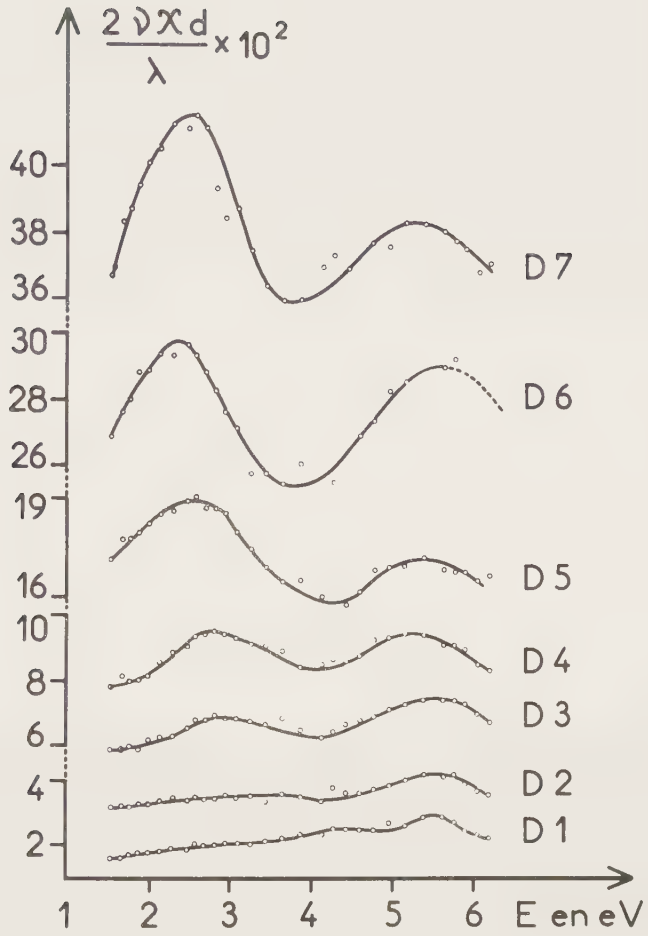


Figure 34 : *Variations de l'absorption optique de sept couches minces de dysprosium en fonction de l'énergie de la radiation incidente.*

Figure 35 : Cliché de microscopie électronique d'une couche mince de dysprosium. G = 176 800

Figure 36 : Cliché de microscopie électronique d'une couche épaisse de dysprosium. G = 58 800

V. COUCHES MINCES D'HOLMIUM

Une quinzaine de couches minces d'holmium ont été préparées et étudiées sous un vide voisin de 10^{-9} torr. A cette pression le métal se sublime plus rapidement que les éléments précédents. Les résultats exposés ici concernent six couches dont seul le facteur de transmission a été mesuré. La figure 37 en donne ses variations en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. On constate que pour l'ensemble du spectre, la variation moyenne d'amplitude est supérieure à celle des métaux précédents. Toutefois, l'évolution du phénomène observé est rigoureusement semblable lorsque l'épaisseur des dépôts croît. A partir de ces seules données et moyennant les réserves faites ci-dessus, nous avons calculé les variations de l'absorption optique en fonction de l'énergie du rayonnement incident. La figure 38 traduit les résultats obtenus. Il est tout à fait remarquable que les conclusions énoncées précédemment peuvent être reprises intégralement. En particulier, il n'y a coexistence de deux maximums d'absorption que pour les couches les plus épaisses. Pour les dépôts les plus minces, seul demeure, dans la région spectrale ultraviolette, un extrêmum dont l'abscisse est située entre 5,5 et 5,7 eV. Dans la région spectrale visible l'amplitude du maximum observé croît fortement et devient prépondérante à partir de la couche H_5; son abscisse se fixe à 3 eV dès que le facteur de transmission est compris entre 62 et 75% (couche H_4).

Comme pour les autres éléments, nous avons réalisé des clichés de microscopie électronique susceptibles de préciser la structure des couches. Nous avons constaté qu'aucune observation n'est possible avec les couches très minces qui semblent transparentes aux électrons. Le diagramme de diffraction donné par de telles couches révèle (Fig.39) que les anneaux obtenus sont en fait ceux de l'oxyde Ho_2O_3 (indices de Miller notés ox), leur diamètre étant mesuré avec une précision de 1,3%. Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, ceci est dû à la technique que nous avons utilisée pour observer microscopiquement la structure des dépôts; elle entraîne, en effet, une certaine oxydation des couches, lors de leur passage à l'air, d'autant plus importante que les dépôts sont plus minces. Pour les dépôts plus épais, les clichés obtenus sont analogues à ceux que nous avons déjà donnés ainsi que le montre la figure 40.

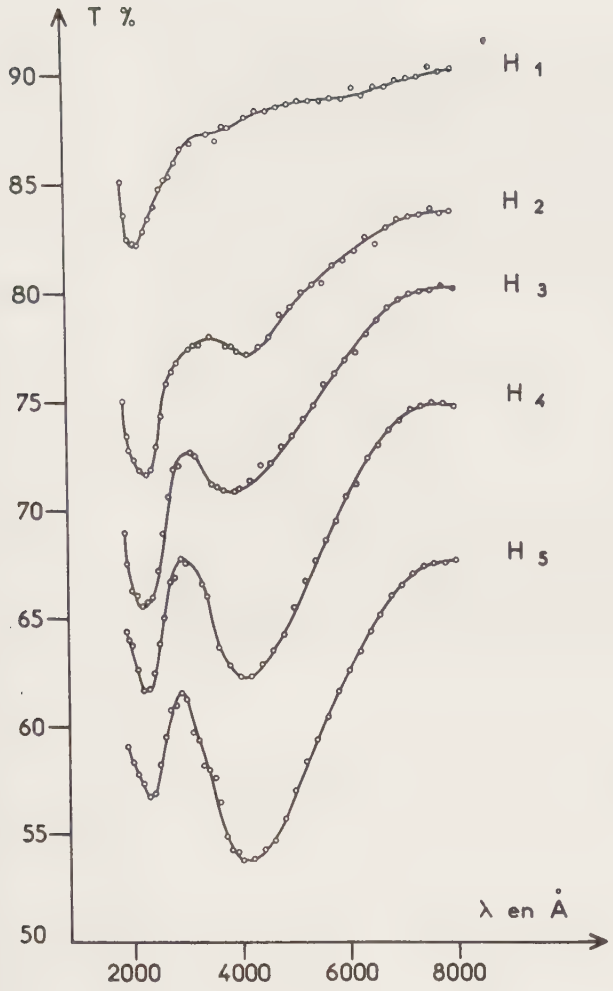


Figure 37

Variations spectrales du facteur de transmission de six couches minces d'holmium.

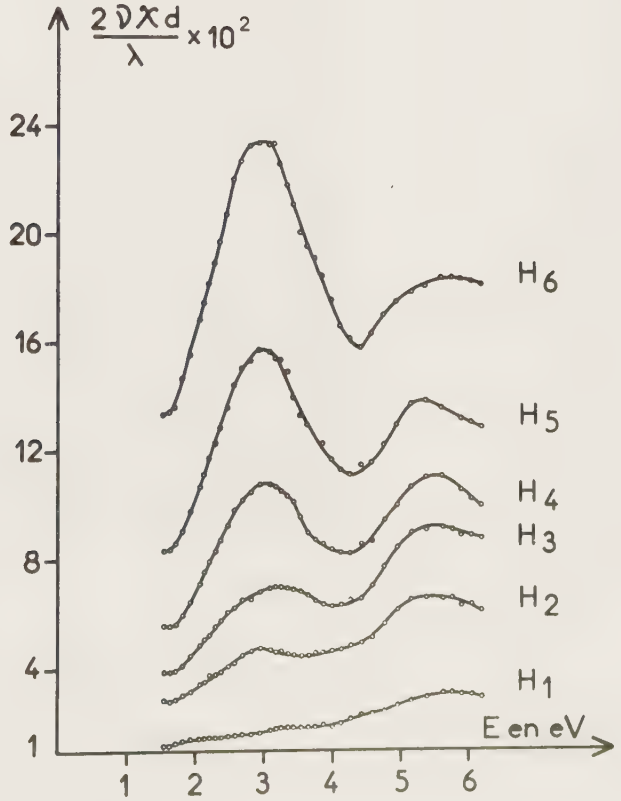


Figure 38

ations de l'absorption optique
ix couches minces d'holmium en
tion de l'énergie de la radia-
incidente.

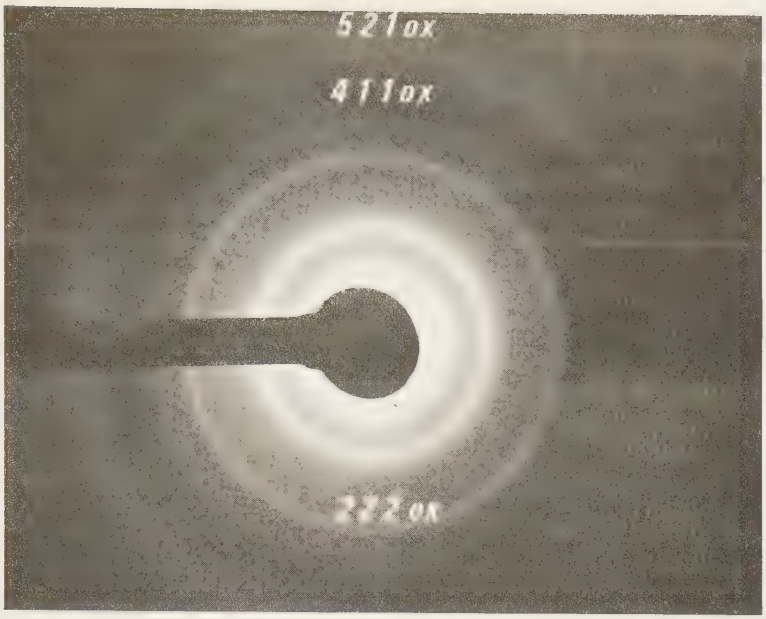


Figure 39 : Diagramme de diffraction d'une couche mince d'holmium.

Figure 40 : Cliché de microscopie électronique d'une couche épaisse d'holmium. G = 58 800

VI. COUCHES MINCES D'ERBIUM

Les propriétés physiques et chimiques des terres rares dépendant fortement du taux de pureté de ces éléments, nous devons signaler que l'erbium nous a été fourni sous forme de copeaux par la Johnson Matthey & Co Limited. Les méthodes de préparation et de purification pouvant différer selon les fabricants, il n'est pas exclu que cela puisse entraîner de légères modifications dans l'allure des phénomènes observés avec des éléments de provenances différentes. C'est en effet ce qui semble se dégager de l'observation des courbes donnant les variations spectrales des facteurs de transmission (Fig.41) et de réflexion (Fig.42) de six couches minces d'erbium, préparées et étudiées sous ultravide statique. On constate que les extrémums précédemment discutés sont beaucoup moins marqués, principalement sur T. De plus, seul le maximum observé dans la région spectrale visible reste localisé dans les mêmes limites de longueur d'onde. Par contre, l'abscisse du maximum situé dans la région spectrale ultraviolette est déplacée vers les courtes longueurs d'onde. Ceci se traduit évidemment sur les variations de l'absorption par :

- un comportement optique analogue à celui des autres éléments lourds de la série entre 1,55 et 4,5 eV,

- un déplacement du deuxième extrémum au-delà de 6 eV ainsi que le montre la figure 43.

Ceci ne peut en aucun cas être attribué à une discontinuité dans les propriétés au sein de la série étudiée car, ainsi que nous le verrons ci-après, les couches minces de thulium présentent des propriétés optiques analogues à celles de l'ensemble des éléments déjà mentionnés. Il n'est donc pas impossible que cette anomalie ait pour simple cause la différence d'origine ou de fabrication de cet élément.Par suite, notre interprétation théorique ne comportera pas de cas particulier traitant spécialement de l'erbium.

Nous avons complété cette étude optique en effectuant une étude par microscopie électronique. La micrographie d'une couche épaisse d'erbium est représentée par la figure 44. On peut constater que les couches d'erbium sont encore polycristallines et quasiment continues.

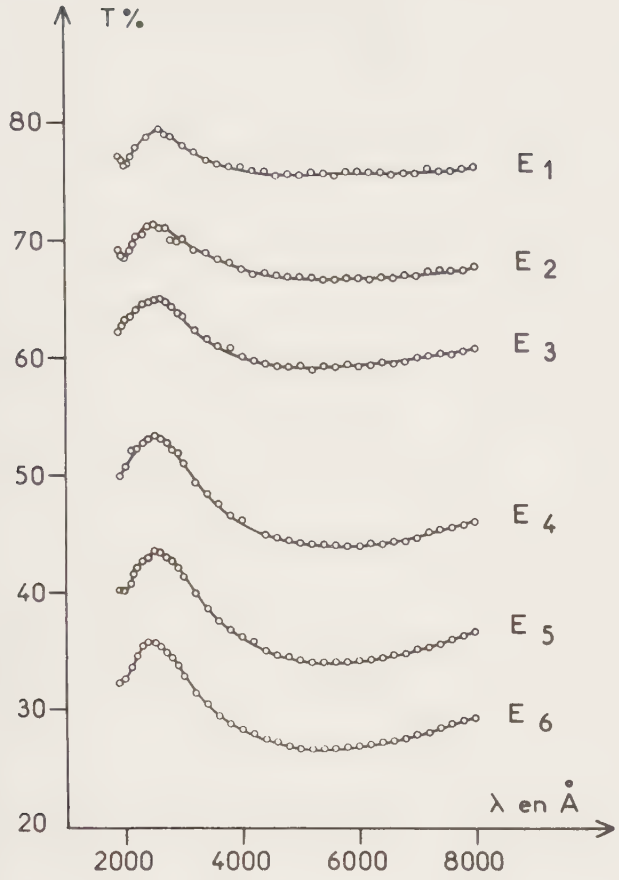


Figure 41

Variations spectrales du facteur de transmission de six couches minces d'erbium.

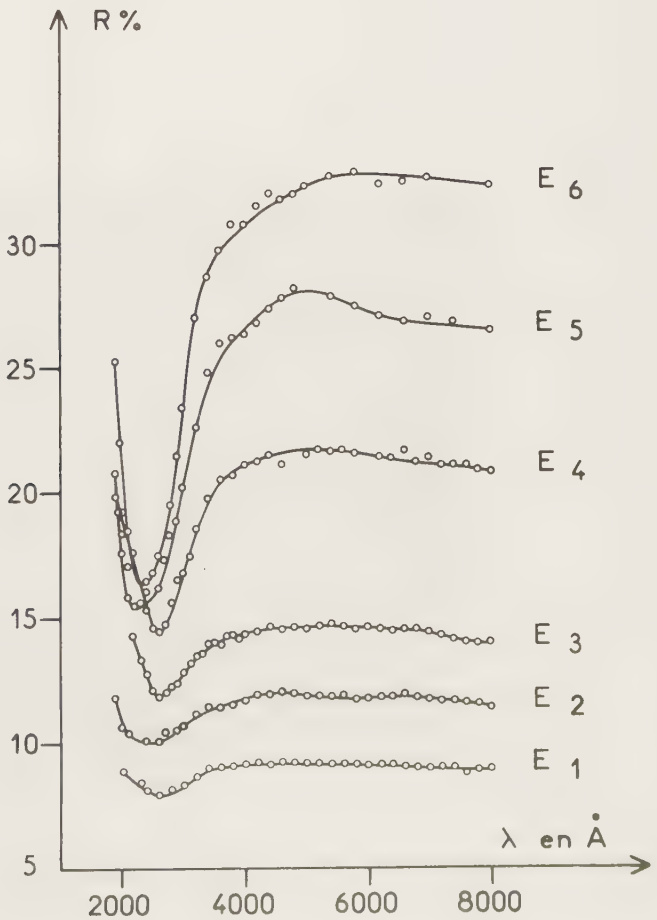


Figure 42

ariations spectrales du facteur e réflexion de six couches min- es d'erbium.

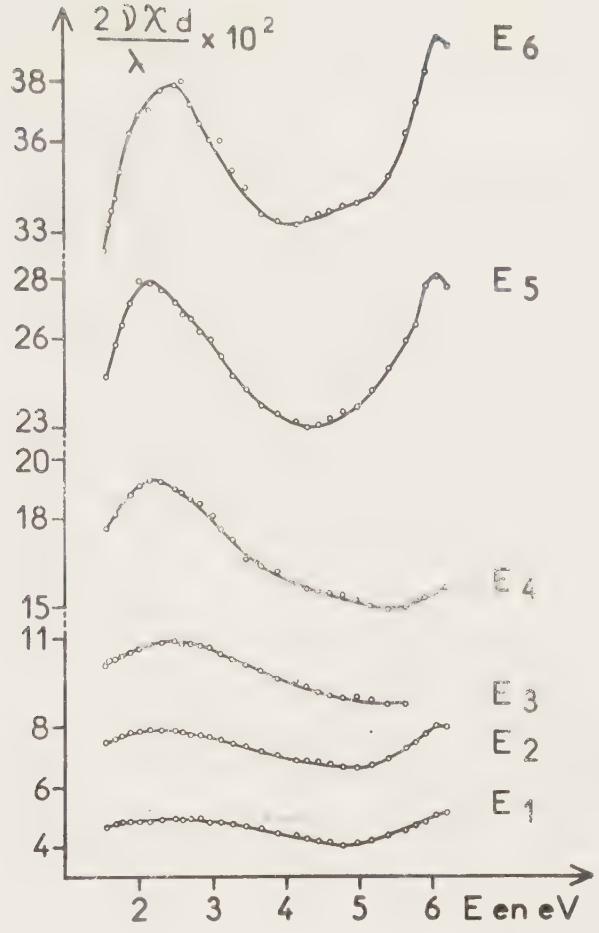


Figure 43 : Variations de l'absorption optique de six couches minces d'erbium en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

Figure 44 : Cliché de microscopie électronique d'une couche mince d'erbium. G = 58 800

VII. COUCHES MINCES DE THULIUM /53/

Préparées et étudiées sous un vide de l'ordre de 5.10^{-10} torr, les couches minces de thulium présentent des propriétés optiques tout à fait comparables à celles des couches minces des autres éléments lourds. Toutefois, les facteurs de réflexion et de transmission présentent un aspect "complémentaire" dans tout le spectre, quelle que soit l'épaisseur du dépôt. L'ensemble des résultats obtenus est représenté par les figures 45, 46, 47. Dans ce cas, les deux maximums se situent respectivement à 3,2 eV et 5,8 eV.

Comme pour les métaux précédents, nous avons observé au microscope électronique la structure des couches étudiées; elle est représentée par la figure 48. L'observation de ce cliché montre que les couches minces de thulium ont une structure analogue à celle des couches étudiées ci-dessus dans les mêmes conditions.

VIII. CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES TERRES RARES LOURDES

Les résultats précédents montrent que, pris en couches minces, les métaux de la série des terres rares lourdes présentent le même comportement optique dans le domaine spectral 2 000-8 000 Å. Ces propriétés optiques communes peuvent se résumer de la façon suivante :

1) Dans la région spectrale ultraviolette, il existe un maximum d'absorption dont l'abscisse située au voisinage de 5,6 eV est quasiment indépendante de l'épaisseur des couches et de la température.

2) Dans la région spectrale visible, on note un second maximum d'absorption dont l'existence, l'amplitude et la position sont fonction de l'épaisseur des dépôts. On peut constater qu'il n'existe effectivement que pour des couches d'épaisseurs supérieures à 15 Å environ. Lorsque cette épaisseur croît, on observe que

- son amplitude augmente et devient supérieure à celle du maximum observé à 5,6 eV,
- son abscisse se déplace vers les faibles énergies et tend vers une limite comprise entre 2,45 eV et 3,2 eV. Cette limite qui semble caractériser le métal massif considéré est atteinte dès que l'épais-

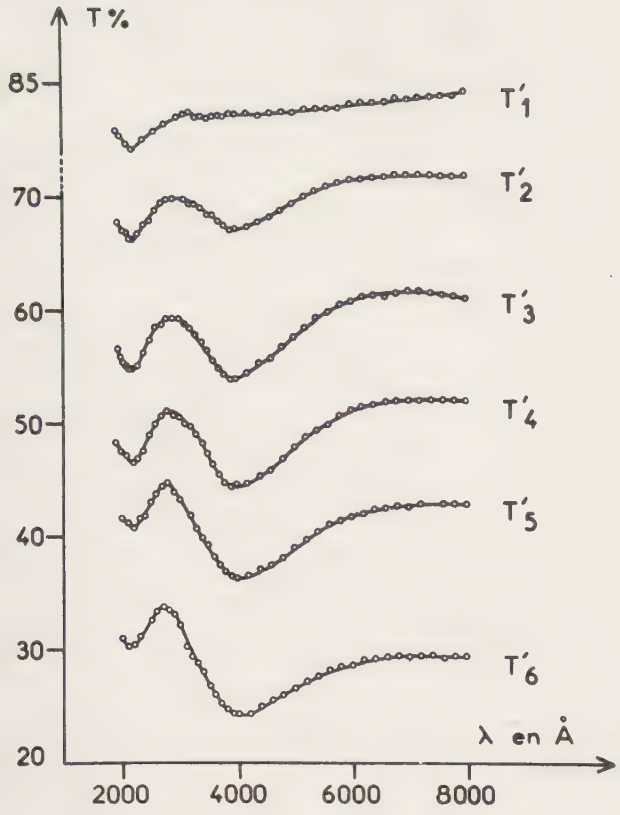


Figure 45

Variations du facteur de transmission de six couches minces de thulium en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

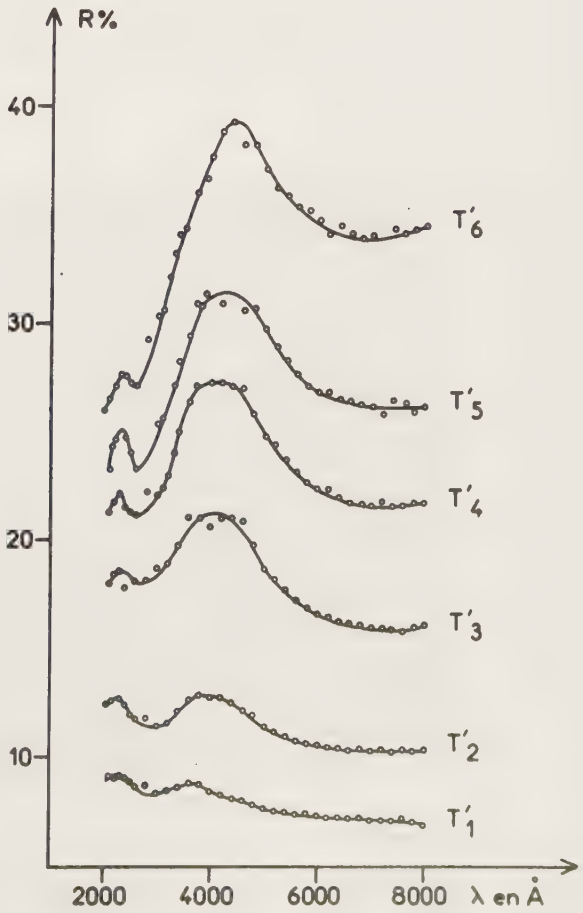


Figure 46

riations spectrales du facteur réflexion de six couches min- de thulium.

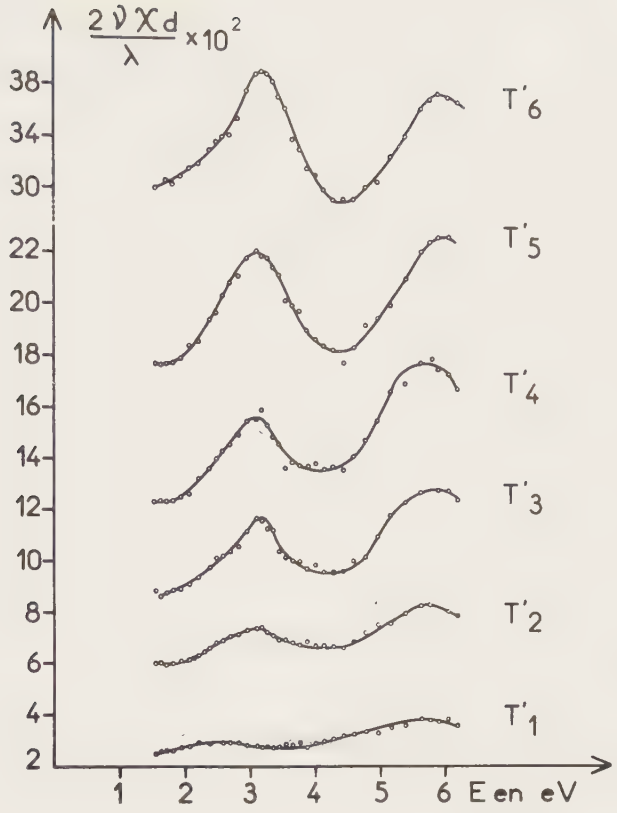


Figure 47 : Variations de l'absorption optique de six couches minces de thulium en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

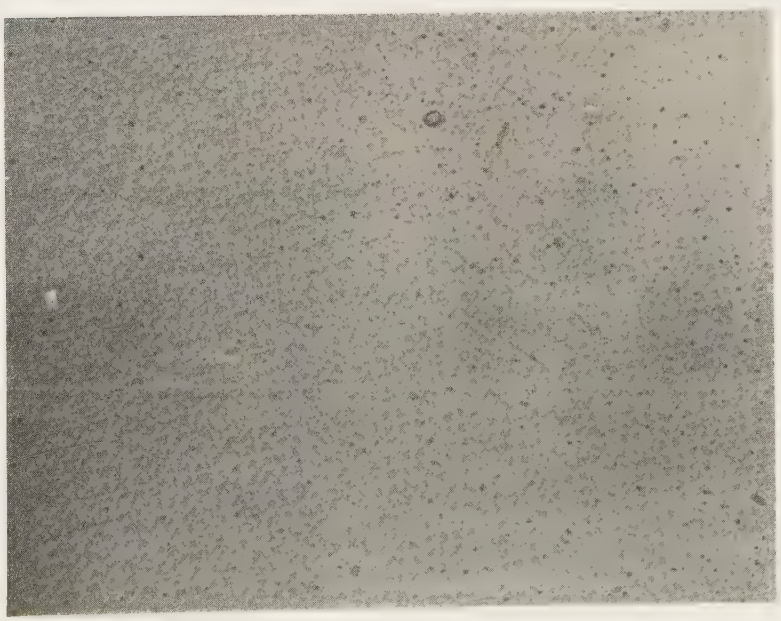


Figure 48 : Cliché de microscopie électronique d'une couche épaisse de thulium. G = 52 000

seur de la couche est voisine de 2 à 3 dizaines d'angströms; des clichés de microscopie électronique montrent que de tels dépôts sont déjà quasiment continus.

D'autre part , la modification de la structure des couches, en élevant leur température,conduit à des résultats suggérant la présence d'oscillations de plasma . En fait, celles-ci sont inexistantes même pour les dépôts les plus minces ; les résultats obtenus en incidence oblique et en utilisant de la lumière convenablement polarisée sont identiques à ceux enregistrés en incidence normale et à l'aide de lumière naturelle.

L'ensemble des résultats précédents fait alors songer à l'existence d'une transition interbande dans la région spectrale visible. On sait que le diagramme d'énergie d'un élément est fonction entre autres de sa configuration électronique externe et de sa structure cristalline. Par suite, l'hypothèse précédente sera justifiée si l'étude d'éléments de la même famille mais de structures cristallines différentes révèle des propriétés optiques différentes dans le même domaine spectral. Nous avons donc étudié les propriétés optiques de couches minces de terres rares légères pour lesquelles nous allons détailler les résultats obtenus.

B. TERRES RARES LEGERES

Dans cette série, nous avons étudié des couches minces de cérium et de néodyme, qui en raison de leur très grande oxydabilité étaient conservées dans un bain de xylène.

I. COUCHES MINCES DE CERIUM /53/

Les quatre couches étudiées C_1, C_2, C_3, C_4 ont été préparées sous ultravide statique à une pression inférieure à 10^{-8}torr. Pendant la projection dont la durée a varié entre 45 secondes pour C_1 et 3 minutes pour C_4, la pression remonte jusqu'aux environs de 10^{-6}torr et redescend quasi instantanément après vaporisation.

Pour chacune des quatre couches ainsi formées les variations des facteurs de transmission T, de réflexion R et de l'absorption $\frac{2\nu\chi d}{\lambda}$, en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie de la radiation incidente, sont représentées par les figures 49, 50, 51. A notre connaissance, aucun résultat concernant les propriétés optiques du cérium n'a été donné jusqu'à ce jour. Seul un article de O'BRYAN /42/ donne les valeurs des constantes optiques ν et χ de cet élément pour trois longueurs d'onde uniquement. Il est bien évident qu'on ne peut tirer de ces données qu'une indication tout à fait sommaire sur la variation spectrale de l'absorption optique. Elles permettent, néanmoins, de dire que les couches C_1, C_2, C_3, C_4 avaient les épaisseurs approximatives $d_1 \simeq 35$ Å , $d_2 \simeq 95$ Å , $d_3 \simeq 185$ Å et $d_4 \simeq 300$ Å.

Une simple observation des courbes des figures 49 et 50, montre que les facteurs de réflexion et de transmission du cérium ne présentent pas un aspect "complémentaire" lorsque l'épaisseur des dépôts augmente. Alors que le phénomène observé sur T garde sensiblement le même aspect, le facteur de réflexion est profondément affecté par la croissance de d, et tend pour la couche C_4, vers une variation spectrale s'apparentant à celle du facteur de transmission. Deux observations fondamentales peuvent être faites sur celui-ci :

1- Il présente dans la partie ultraviolette du spectre, un minimum très marqué; aucune anomalie ne se manifeste dans la région spectrale visible où la variation est quasiment linéaire à partir de 3 400 Å.

2- Le phénomène situé dans la région spectrale ultraviolette n'est pas affecté par l'augmentation de l'épaisseur des dépôts.

Les variations conjuguées de R et T se traduisent sur l'absorption optique $\frac{2\nu\chi d}{\lambda}$ par la présence d'un maximum unique dont l'abscisse se situe invariablement à 5,8 eV tandis que son amplitude croît avec l'épaisseur. Pris en couches très minces (C_1) ou très épaisses (C_4), le cérium présente donc un phénomène d'absorption dont les variations semblent caractéristiques du métal massif pour lequel nous ne possédons malheureusement aucune étude sérieuse.

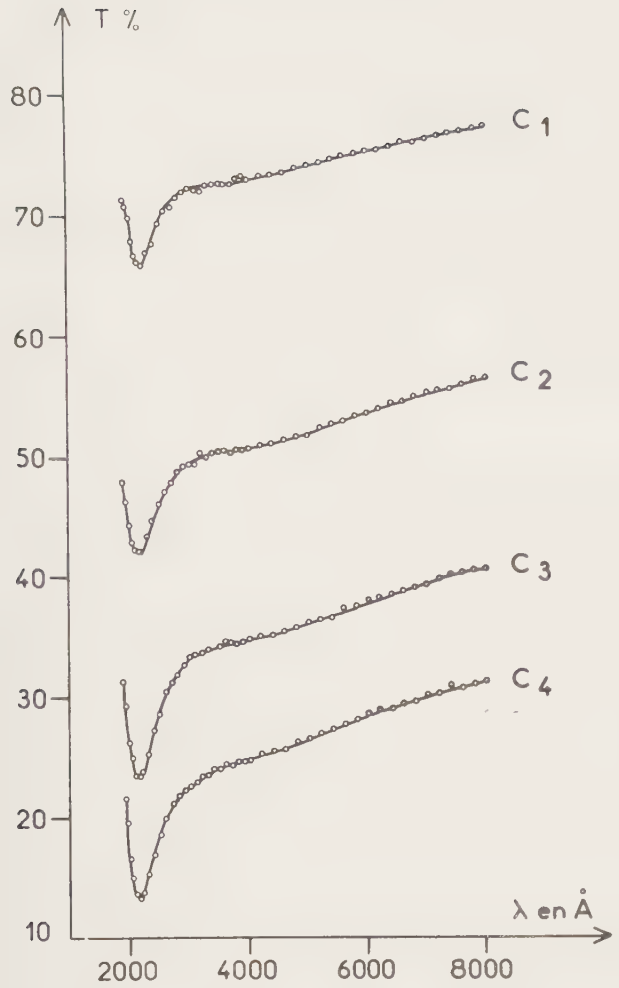


Figure 49

Variations spectrales du facteur de transmission de quatre couches minces de cérium.

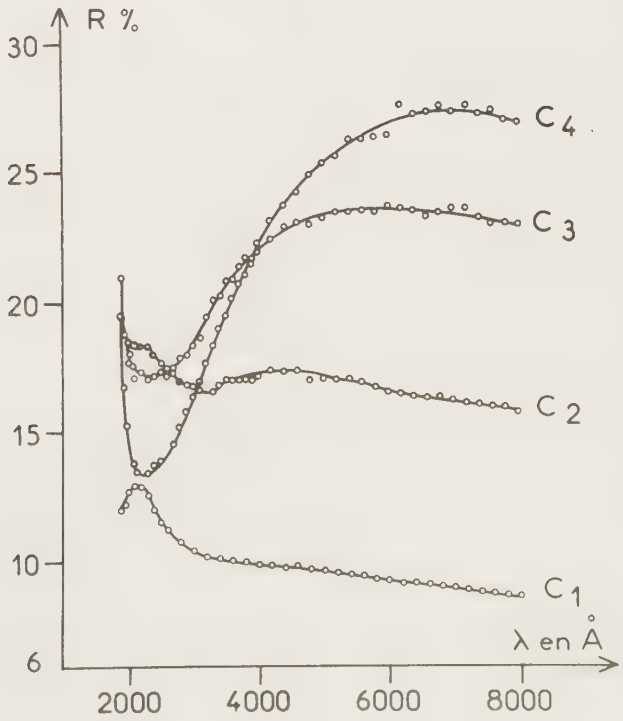


Figure 50

tions spectrales du facteur
flexion de quatre couches
s de cérium.

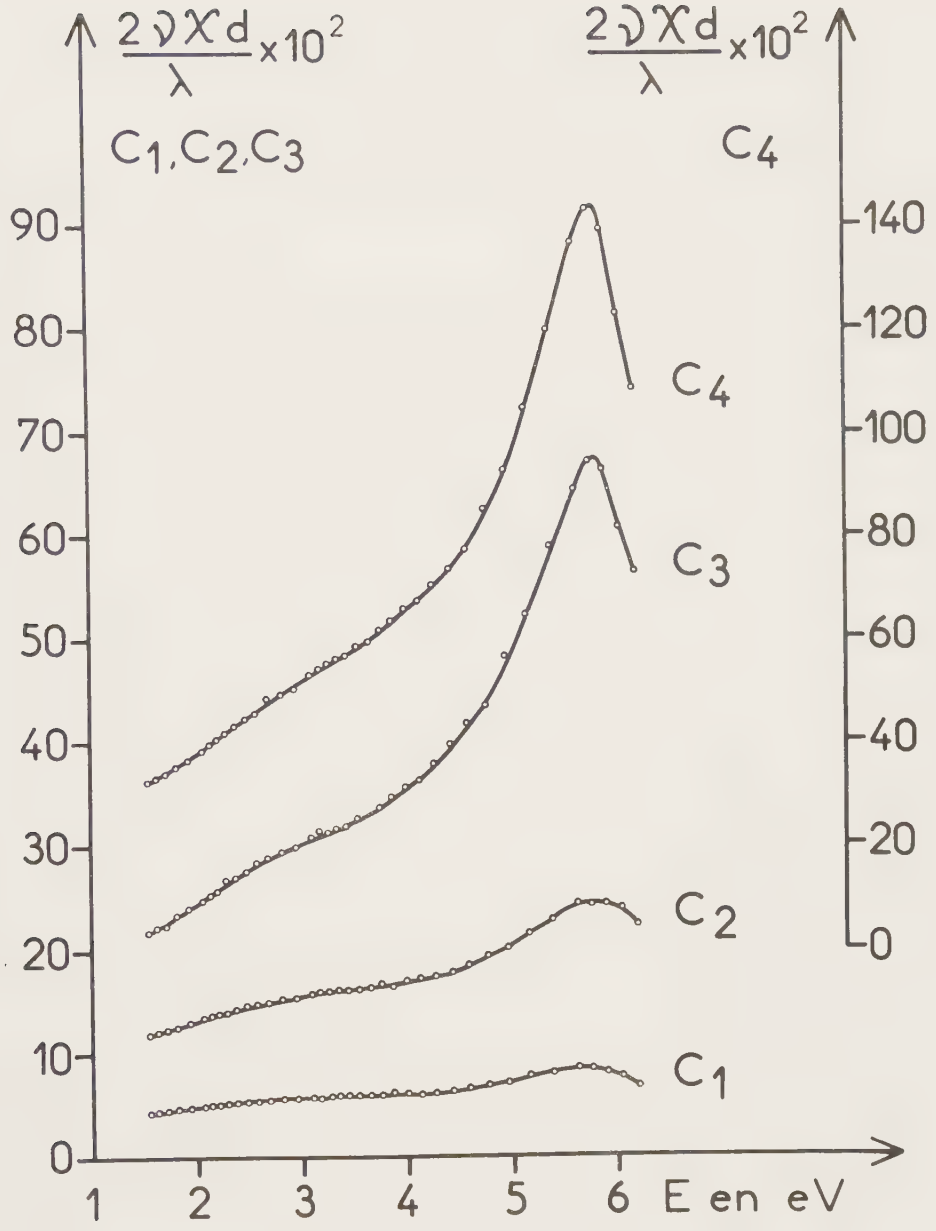


Figure 51 : Variations de l'absorption optique de quatre couches minces de cérium en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

II. COUCHES MINCES DE NEODYME /53/

Elles ont été préparées et étudiées dans les mêmes conditions que les couches minces de cérium.

On peut faire diverses observations en examinant les courbes des figures 52 et 53 qui traduisent les variations des facteurs de transmission T et de réflexion R, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, pour les quatre couches N_1, N_2, N_3, N_4.

1- Lorsque l'épaisseur des couches croît, le facteur de transmission est soumis à des variations spectrales dont l'amplitude est d'autant plus importante que cette épaisseur est plus grande.

2- On note la présence d'un minimum, très marqué pour les couches les plus épaisses, dont l'abscisse située à 2 200 Å, est indépendante de la quantité de métal déposée par unité de surface.

Entre 2 200 Å et 4 600 Å, la variation rapide de T pourrait permettre d'envisager la fabrication de filtres passe haut, tout en gardant une bonne transparence dans le visible.

3- On n'observe aucune anomalie dans la région spectrale visible.

4- Sauf pour la couche N_2, le facteur de réflexion R ne présente pas un "aspect complémentaire" de T. On constate une certaine atténuation du phénomène avec l'épaisseur. Celle-ci n'affecte pas la position des deux minimums observés respectivement à 2 200 Å et 5 200 Å.

La seule observation des variations du facteur de transmission permet de prévoir la présence d'une bande d'absorption très aiguë dans la région spectrale ultraviolette. Ceci est confirmé par la figure 54 qui représente les variations de l'absorption optique $\frac{2\nu\chi d}{\lambda}$ en fonction de l'énergie de la radiation incidente. Très peu marquée pour la couche la plus mince, la bande d'absorption située de façon invariable à 5,7 eV prend une importance considérable lorsque l'épaisseur croît. L'acuité inhabituelle du phénomène justifie l'emploi de verre au néodyme en astronomie pour disposer précisément de bandes d'absorption très étroites. Cependant, il faut noter qu'hormis cette grande variation d'amplitude, les couches minces de néodyme ont une bande d'absorption dont les caractéristiques dépendent peu de l'épaisseur des dépôts étudiés. En effet, si l'on désigne par E_M la valeur de l'énergie correspondant à l'abscisse du maxi-

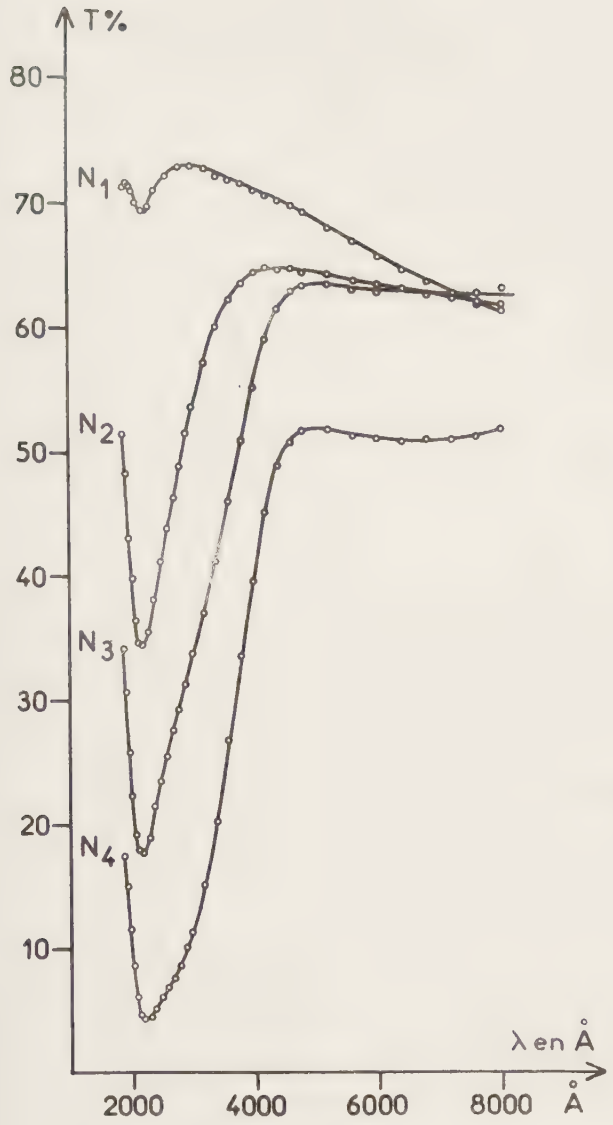


Figure 52

Variations spectrales du facteur de transmission de quatre couches minces de néodyme.

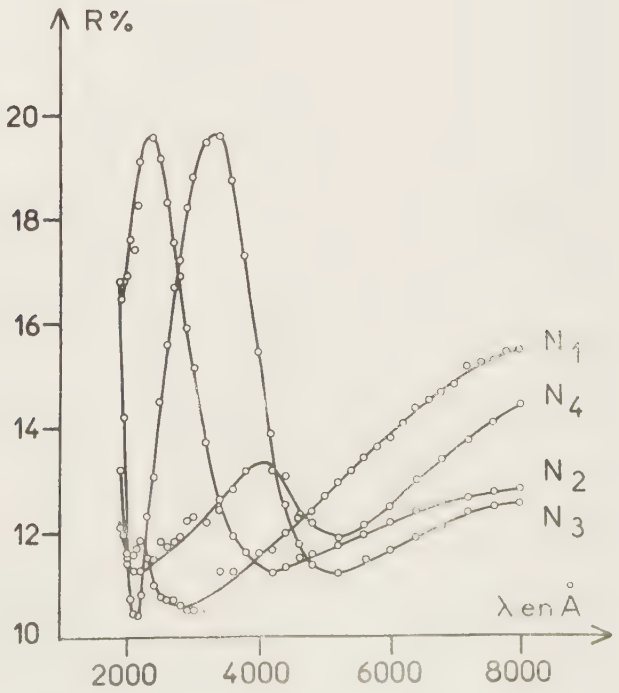


Figure 53

iations spectrales du facteur réflexion de quatre couches ces de néodyme.

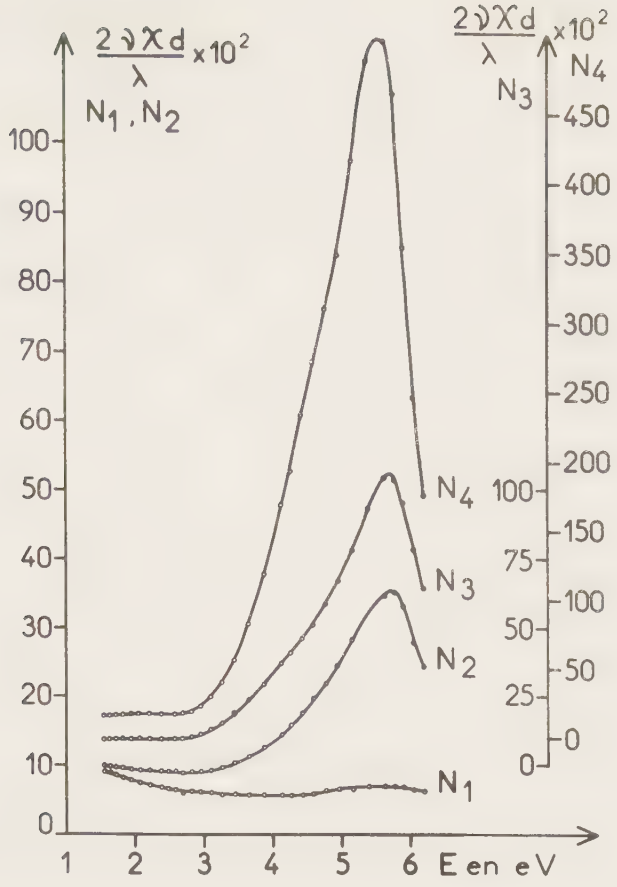


Figure 54 : *Variations de l'absorption optique de quatre couches minces de néodyme en fonction de l'énergie du rayonnement incident.*

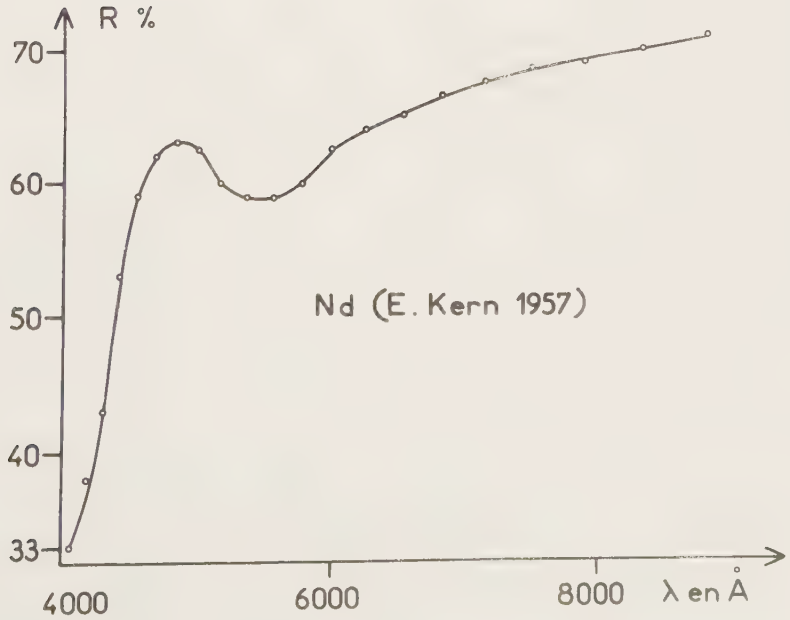


Figure 55 : *Variations spectrales du facteur de réflexion d'une couche mince de néodyme d'après E.KERN /18/.*

mum et par ΔE_M la largeur des courbes à mi-hauteur, on obtient :

Couche	N_1	N_2	N_3	N_4
E_M eV	5,66	5,72	5,7	5,6
ΔE_M eV		1,48	1,52	1,48

Il est remarquable de constater le bon accord qui existe entre nos résultats et ceux donnés par E.KERN /18/ pour des couches très épaisses de néodyme. Les variations du facteur de réflexion des couches N_3 ou N_4 sont tout à fait comparables à celles obtenues par cet auteur dans le domaine spectral 4 000-8 000 Å (Fig.55).

III. CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES TERRES RARES LEGERES

De l'étude expérimentale précédente, on peut tirer quelques conclusions, très importantes pour l'interprétation du phénomène observé avec les terres rares lourdes.

- Pris en couches minces, le cérium et le néodyme ont le même comportement optique dans la région spectrale 2 000-8 000 Å : l'absorption optique des terres rares légères présente un maximum très aigu dont la position à 5,7 eV est indépendante de l'épaisseur des dépôts;il en est de même de la largeur des courbes à mi-hauteur.

- Le phénomène qui existe pour les couches les plus minces s'accentue considérablement avec la quantité de métal déposée par unité de surface, et s'accorde avec les résultats trouvés par ailleurs pour des dépôts massifs. Il persiste lors d'une oxydation partielle du dépôt.

Il semblerait donc que l'on soit en présence d'une transition électronique entre bandes d'énergie caractérisant la série des terres rares légères et la série des terres rares lourdes ainsi que nous l'avons montré précédemment. Par ailleurs, aucune anomalie ne se manifeste dans la région spectrale visible. Ceci justifie l'hypothèse de l'existence dans ce domaine d'une transition interbande pour les métaux des terres rares lourdes.

L'ensemble des résultats expérimentaux rapportés ci-dessus permet donc d'interpréter correctement le comportement optique des terres rares lourdes dans le domaine spectral 2 000 - 8 000 Å . En particulier, nous allons montrer que seule la dernière hypothèse émise peut être retenue et conduit à un accord expérience-théorie assez satisfaisant.

CHAPITRE III

INTERPRETATION THEORIQUE

Les résultats précédents montrent que les caractéristiques essentielles de l'absorption optique varient lorsque l'on passe de la série des terres rares légères à la série des terres rares lourdes.Le maximum dont l'abscisse se situe à 5,7 eV semble caractériser l'ensemble des terres rares, tandis que celui qui se place entre 2 et 3,2 eV n'apparaît que pour les éléments lourds de la série. Nous essaierons donc de les interpréter séparément. Développons tout d'abord les différentes hypothèses que l'on peut émettre sur la nature du maximum situé dans la région spectrale visible.

A. HYPOTHESE D'UNE ABSORPTION ANORMALE

Pendant longtemps, on a cherché à attribuer à la structure granulaire des couches, la responsabilité des anomalies observées dans l'absorption optique des métaux pris en couches minces.Le phénomène, qualifié "d'anormal" par G.RASIGNI & P.ROUARD /56/, avait cette particularité de n'exister que pour les couches les plus minces et de s'atténuer avec l'épaisseur pour disparaître finalement lors du passage à l'état massif. Or, nous sommes ici en présence d'un phénomène assez différent. *En effet, il apparaît peu ou pas, pour les couches les plus minces, alors que son importance croît avec l'épaisseur des dépôts et reflète les caractères de l'état massif.* A ce titre, il semblerait donc que l'on ne soit pas non plus en présence d'oscillations de plasma.Cependant, certains facteurs tels que l'influence de la température sur les variations de l'absorption optique (cet effet thermique étant un effet de recristallisation), peuvent néanmoins faire songer à la présence de telles oscillations.

B. HYPOTHESE D'OSCILLATIONS DE PLASMA

On sait que seule une radiation électromagnétique correctement polarisée est susceptible d'exciter une oscillation de plasma avec une probabilité proportionnelle à la fonction perte d'énergie

$$I_m\left(-\varepsilon^{-1}\right) = \frac{2\nu\chi}{(\nu^2+\chi^2)^2}$$

dont le maximum obtenu pour $\nu^2 - \chi^2 = 0$ et $2\nu\chi << 1$, a une pulsation donnée en première approximation par

$$(9) \quad \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_o}$$

où

N est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume,
m^* la masse effective de l'électron
e la charge de l'électron.

Cette théorie, appliquée avec succès pour l'interprétation des propriétés optiques anormales de certaines couches minces granulaires d'argent /29/, nécessite un certain nombre d'hypothèses et,en particulier :

- l'indépendance physique et électrique des microcristallites
- la forme ellipsoïdale des grains caractérisée par un facteur dépolarisant f tel que

$$(10) \quad 2f_x + f_z = 1 \qquad (x,y \text{ étant le plan du support})$$

et reliée à la pulsation de l'oscillation de plasma par la relation

$$\omega = \omega_p \sqrt{f}$$

La fonction perte d'énergie, généralisée à ce cas,présente alors un maximum marqué si l'on a simultanément

$$(11) \quad (\nu_\infty^2 - \chi_\infty^2 - \varepsilon_a) f + \varepsilon_a = 0$$

$$2\nu_\infty \chi_\infty f << 1$$

ν_∞ et χ_∞ étant les constantes optiques du métal massif
ε_a la constante diélectrique du milieu environnant.

Les constantes optiques des métaux des terres rares lourdes suffiraient pour déterminer les fréquences d'oscillations de plasma . Malheureusement, leur connaissance fait toujours défaut à l'heure ac-

tuelle et seule l'expérience peut permettre de conclure. En effet, dans la mesure où le phénomène étudié résulte d'oscillations collectives, on doit observer les faits suivants, en opérant en incidence oblique et en lumière polarisée :

1°) Si le champ électrique E est perpendiculaire au plan d'incidence, $E_{\perp}$ est alors parallèle au plan de la couche, et les résultats obtenus en incidence oblique sont identiques à ceux de l'incidence normale.

2°) Si le champ électrique E est parallèle au plan d'incidence, on observe généralement deux bandes d'absorption dues aux deux composantes E_x et E_z de $E_{//}$. E_x, parallèle au plan du support, redonne le même résultat qu'en incidence normale. E_z, perpendiculaire à ce plan agit sur la particule dans la direction caractérisée par f_z et donne une oscillation de plasma, perpendiculaire au plan de la couche, dont la position est liée à celle du maximum précédent du fait de la relation (10).

C'est dans le but de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse que nous avons étudié précédemment les propriétés optiques de trois couches très minces de terbium, en incidence oblique et en lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence. Conformément aux prévisions de la théorie ci-dessus, nous aurions dû observer deux extrémums d'absorption correspondant aux deux types d'oscillations, parallèle ou perpendiculaire au support. Or, nous avons vu qu'un seul domaine d'absorption se manifestait dans tous les cas, ce qui semblerait indiquer que le phénomène observé entre 2,5 et 3,2 eV n'est pas dû à un plasmon. La preuve la plus directe aurait été cependant de déduire des facteurs de réflexion et de transmission la partie réelle de la constante diélectrique et de montrer qu'elle ne s'annule pas dans ce domaine énergétique. Malheureusement, nous n'avons pas pu le faire étant donné que nous n'avons pas atteint, dans l'infrarouge, le régime de Drude.

Toutefois, on peut envisager trois cas particuliers pour lesquels on note la présence d'une seule bande d'absorption :

1°) D'après la relation (10), on aura un seul maximum d'absorption pour $f_x = f_z = \frac{1}{3}$, c'est-à-dire pour des grains métalliques de forme sphérique, l'abscisse de cet extrémum étant identique à celle

observée en incidence normale. Cependant, un tel cas est fortement improbable ainsi qu'en témoignent divers clichés de microscopie électronique (Fig.31). Ces micrographies montrent d'autre part, que les microcristallites ne sont pas physiquement indépendants, et qu'en conséquence une des hypothèses de base de la théorie n'est pas satisfaite expérimentalement.

2°) Les relations (10) et (11) montrent que, si l'on étudie un dépôt continu pour lequel $f_z = 1$, alors $\nu_\infty = \chi_\infty$ et $2\nu_\infty \chi_\infty << 1$ ces dernières relations traduisant la condition d'existence d'oscillations de plasma dont la pulsation unique est alors égale à $\omega = \omega_p$. Nous devons remarquer toutefois que, dans le cas présent, les couches les plus minces ne présentent qu'une très légère anomalie qui ne permet cependant pas aux oscillations perpendiculaires au support de se manifester. Par contre, il y a renforcement du phénomène pour des couches plus épaisses. La cause essentielle de la non application de la théorie précédente pourrait donc résider en fait, non pas dans la continuité des dépôts, mais dans la présence d'une transition interbande dans la région spectrale visible, cas que nous allons étudier particulièrement.

C. HYPOTHESE D'UNE TRANSITION INTERBANDE

A notre connaissance, très peu de travaux théoriques ont été entrepris jusqu'à présent sur la structure de bande des terres rares, et les résultats dont nous disposons sont relatifs principalement au gadolinium /15/ et au terbium /20/. Nous devons toutefois, faire ici quelques remarques.

On sait que la théorie des bandes d'énergie est difficilement applicable à des métaux contenant des électrons 4f que l'on ne peut pas décrire selon le modèle des électrons itinérants. Ces états 4f étant fortement localisés, la règle de conservation du vecteur d'onde n'est pas valable dans le cas d'une transition mettant en jeu un changement de leur population, car les corrélations électroniques sont trop fortes. D'autre part, le couplage spin-orbite est très important pour ces états et ne permet pas de maintenir la multiplicité $2s + 1 = 2$. Par suite, il faut considérer que l'approximation des bandes n'est susceptible de conduire qu'à la détermination de transitions directes entre

états à faible caractère 4f. Il s'ensuit que les transitions mettant en jeu les états 4f peuvent être traitées comme des transitions indirectes. Etant donné la forte localisation de ces états,elles devraient se manifester alors par la présence d'un pic d'absorption vraisemblablement situé dans la région spectrale ultraviolette. En conséquence, nous essaierons d'interpréter la présence du maximum observé au voisinage de 5,7 eV selon ce dernier processus, tandis que nous allons tenter d'expliquer le phénomène situé dans la région spectrale visible à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Nous justifierons ensuite son utilisation dans la mesure où l'ensemble des transitions observées concernera des états à faible caractère 4f.

Les calculs dont nous disposons ayant été effectués sans tenir compte du couplage spin-orbite, nous allons développer tout d'abord l'ensemble des concepts de base de la théorie des bandes d'énergie selon cette première approximation dans laquelle le spin d'un électron a pour rôle essentiel de doubler la dégénérescence de chaque niveau d'énergie. On sait que la meilleure façon de traiter ce problème est de faire appel à la théorie des groupes. En effet, l'ossature et la forme d'un diagramme d'énergie relèvent de considérations cristallographiques et quantiques dont le lien fondamental réside dans le fait que le potentiel atomique a la périodicité du réseau cristallin. En d'autres termes, le groupe de l'équation de Schrödinger s'identifie au groupe spatial du cristal et on comprend alors beaucoup mieux :

1°) que le groupe des translations primitives $\mathfrak{T}$, suffise à donner aux fonctions d'onde la forme de fonctions de Bloch, dont les vecteurs d'onde, repérant les représentations irréductibles de $\mathfrak{T}$, sont représentés dans un espace réduit : la première zone de Brillouin.

2°) que le groupe ponctuel du groupe spatial détermine pour une part la dégénérescence des niveaux d'énergie.

L'ensemble de ces concepts théoriques est alors visualisé par le diagramme d'énergie que l'on exploite à l'aide des règles de sélection qui précisent l'ensemble des transitions interbandes permises.

Le schéma de la figure 56 résume ces quelques considérations dont les données de base sont de simples notions cristallographiques que nous allons développer pour la série des terres rares lourdes, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm.

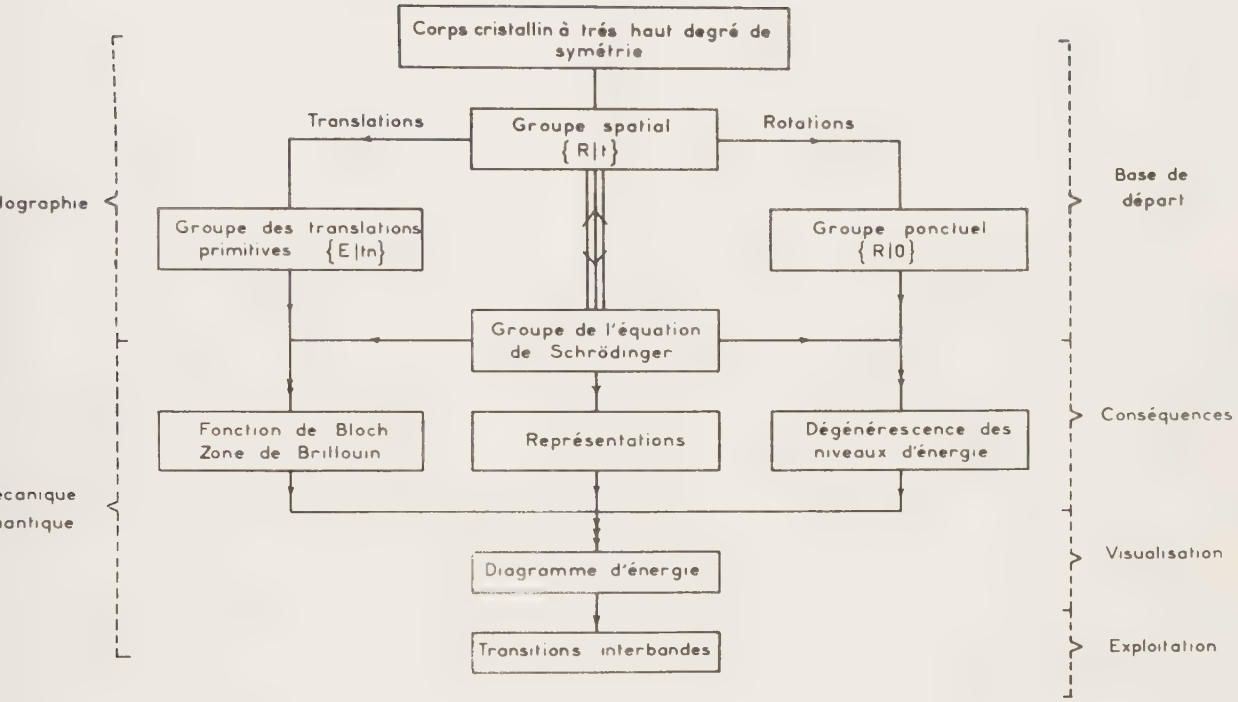


Figure 56 : *Théorie des Groupes et Théorie des Bandes d'Energie.*

I. CRISTALLOGRAPHIE ET THEORIE DES GROUPES

On sait qu'un réseau cristallin idéal est constitué par un ensemble infini de points P de l'espace préhilbertien réel E_3 tels que :

$$\vec{t}_n = \overrightarrow{OP} = \sum_{i=1}^{3} n_i \vec{a}_i$$

où

O est un point quelconque du réseau choisi pour origine
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont trois vecteurs de base non coplanaires
n_1, n_2, n_3 sont trois entiers ≥ 0.

L'ensemble des opérations de symétrie T qui transforment le réseau en lui-même forme son groupe spatial infini $\mathcal{G}$. Dans le cas le plus général, chacune de ces transformations T se compose d'une rotation des axes de coordonnées suivie d'une translation de l'origine d'un vecteur $\vec{t}(T)$. Elle fait passer d'un vecteur $\vec{r}$ à un vecteur $\vec{r}'$ que nous définirons par

$$\vec{r}' = T\vec{r} = \{R|t\}\vec{r} = R(T)\ \vec{r} + \vec{t}(T)$$

où

R(T) représente la matrice de rotation.

Parmi ces transformations, nous distinguerons deux groupes intéressants :

. Le sous-groupe $\mathcal{T}$ des translations primitives $\{E|t_n\}$ de $\mathcal{G}$, E désignant la rotation identité.

. Le groupe des transformations $\{R|0\}$ qui forme le groupe ponctuel $\mathcal{G}_o$ du groupe spatial.

L'yttrium et les terres rares lourdes Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm cristallisent dans le système hexagonal compact (h.c.p). Pour cette structure, le groupe spatial, noté D^4_{6h} n'est pas symmorphique, c'est-à-dire que les noyaux des différents atomes d'un même élément ne peuvent pas être placés aux noeuds d'un réseau de Bravais. En fait, ces noyaux

se trouvent dans des plans équidistants qui appartiennent alternativement à deux réseaux hexagonaux simples, déduits l'un de l'autre par une translation d'un vecteur,

$$\vec{\tau} = \frac{a}{2}\vec{e}_x + \frac{a\sqrt{3}}{6}\vec{e}_y + \frac{c}{2}\vec{e}_z$$

$\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$ étant les vecteurs unitaires des axes Ox, Oy, Oz.

La position de ces deux réseaux l'un par rapport à l'autre est donnée par la figure 57. Les cercles pleins et vides représentent des noyaux situés respectivement dans les plans z = 0 et z = $\frac{c}{2}$. Les vecteurs de base du réseau hexagonal peuvent être décrits par :

$$\vec{a}_1 = c\,\vec{e}_z$$

$$\vec{a}_2 = a\,\vec{e}_x$$

$$\vec{a}_3 = -\frac{a}{2}\vec{e}_x - \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{e}_y$$

où c est la distance entre deux plans horizontaux d'un même réseau, a est le côté de l'hexagone.

Les valeurs de ces constantes données par le tableau ci-dessous, montrent une très grande similitude de maille cristalline entre les divers éléments étudiés /45/.

Elément	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
a	3,6474	3,6360	3,6010	3,5903	3,5773	3,5588	3,5375
c	5,7306	5,7826	5,6936	5,6475	5,6158	5,5874	5,5546
$\frac{c}{a}$	1,571	1,590	1,581	1,573	1,57	1,57	1,568

Le groupe ponctuel correspondant est le groupe noté D_{6h}. Il comprend /57/ douze rotations propres (det R = 1) et douze rotations impropres (det R = -1), réparties en douze classes d'éléments dont le contenu est donné par la Table II. E et I y désignent les opérations identité et inversion tandis que les notations C_{na} et C_{na}^{-1} correspondent respectivement à des rotations de $\frac{2\pi}{n}$ et $-\frac{2\pi}{n}$ autour de l'axe Oa.

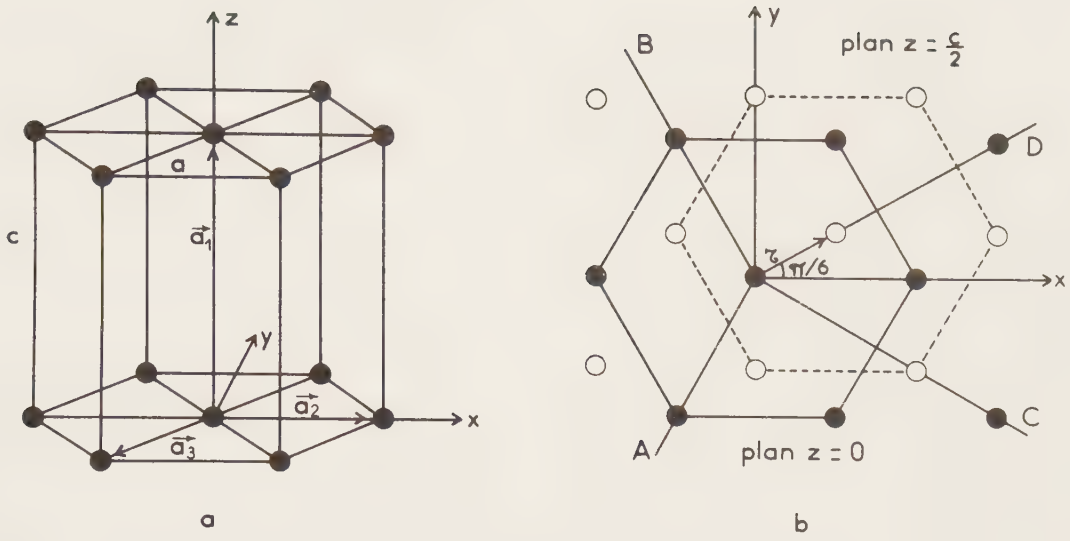


Figure 57 : Structure hexagonale simple (a)
Structure hexagonale compacte (b)

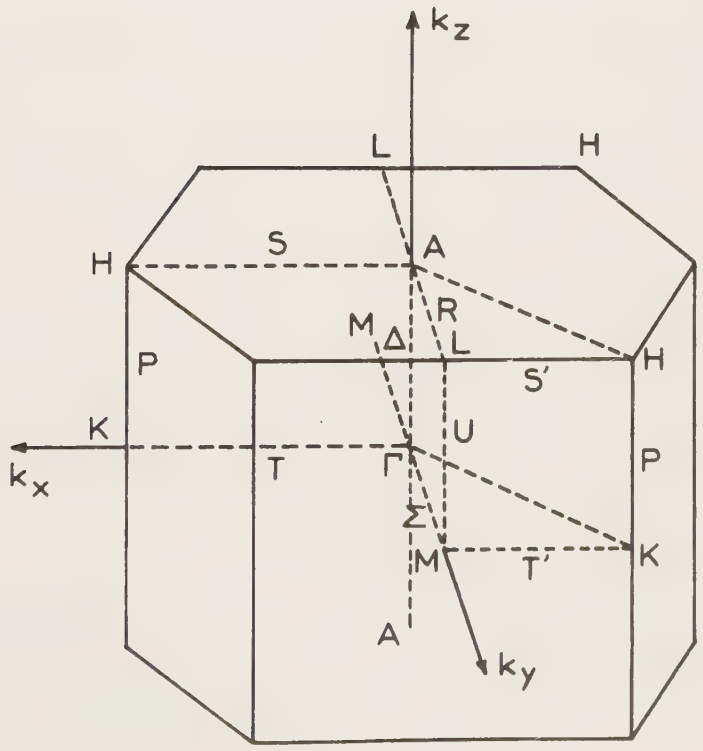


Figure 58 : Première zone de Brillouin pour la structure hexagonale compacte.

$\mathcal{C}_1 = E$	$\mathcal{C}_7 = I$
$\mathcal{C}_2 = C_{6z} , C_{6z}^{-1}$	$\mathcal{C}_8 = I\, C_{6z} , I\, C_{6z}^{-1}$
$\mathcal{C}_3 = C_{3z} , C_{3z}^{-1}$	$\mathcal{C}_9 = I\, C_{3z} , I\, C_{3z}^{-1}$
$\mathcal{C}_4 = C_{2z}$	$\mathcal{C}_{10} = I\, C_{2z}$
$\mathcal{C}_5 = C_{2x} , C_{2A} , C_{2B}$	$\mathcal{C}_{11} = I\, C_{2x} , I\, C_{2A} , I\, C_{2B}$
$\mathcal{C}_6 = C_{2y} , C_{2C} , C_{2D}$	$\mathcal{C}_{12} = I\, C_{2y} , I\, C_{2C} , I\, C_{2D}$

TABLE II : Classes d'éléments du groupe ponctuel D_{6h}

Les notions que nous venons de développer sont d'un intérêt capital en Mécanique Quantique ainsi que nous allons le montrer ci-dessous.

II. THEORIE DES GROUPES ET MECANIQUE QUANTIQUE

Dans un solide cristallin et dans l'approximation à un électron de masse m, l'opérateur Hamiltonien s'écrit

$$(12)\quad \hat{H}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})$$

$\hat{V}(\vec{r})$ est le terme d'énergie potentielle qui contient le champ causé par les noyaux et le champ moyen de tous les autres électrons agissant sur l'électron considéré. Il a la propriété de posséder la périodicité du réseau cristallin, c'est-à-dire que

$$\hat{V}(T\,\vec{r}) = \hat{V}(\vec{r})$$

pour toute opération de symétrie T du groupe spatial.

La relation 12 montre alors que

$$(13)\quad \hat{H}(T\,\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r})$$

Or, on sait que l'ensemble des transformations qui laissent l'Hamiltonien invariant forme par définition le groupe de l'équation de Schrödinger; il s'identifie donc au groupe spatial du cristal.Ceci est le lien fondamental entre la Théorie des Groupes et la Mécanique Quantique. Cette liaison est de la plus haute importance, car le langage de la théorie des bandes est celui des représentations irréductibles d'un groupe. Cette notion s'introduit aisément à partir des considérations suivantes.

Définissons un groupe d'opérateurs linéaires $\hat{P}(T)$ isomorphe au groupe des éléments T de $\mathcal{G}$, et tels que si $f(\vec{r})$ est une fonction scalaire :

$$(14)\quad \hat{P}(T)\, f(\vec{r}) = f(T^{-1}\vec{r})$$

Il résulte alors de la relation (13), l'annulation du commutateur

$$\left[\hat{H}(\vec{r}) \ , \hat{P}(T)\right] = 0$$

Par suite, si $\psi_i(\vec{r})$ est une fonction propre de l'opérateur $\hat{H}(\vec{r})$ avec la valeur propre E, $\hat{P}(T)\ \psi_i(\vec{r})$ est aussi fonction propre de $\hat{H}(\vec{r})$ avec la même valeur propre. Si l'on suppose alors que la valeur propre E est ℓ fois dégénérée et que $\psi_i(\vec{r})$ $(i = 1,\ldots \ell)$ forment les ℓ fonctions propres correspondantes, $\hat{P}(T)\ \psi_i(\vec{r})$ doit être une combinaison linéaire de ces fonctions. On peut écrire ℓ relations du type :

$$(15)\quad \hat{P}(T)\ \psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\ell} \Gamma(T)_{ji}\ \psi_j(\vec{r})$$

Cette équation montre que pour toute transformation T du groupe spatial, l'opérateur $\hat{P}(T)$ peut être représenté par une matrice carrée $\Gamma(T)$ de dimension ℓ, dont les éléments sont les coefficients $\Gamma(T)_{ji}$. Le groupe de matrices $\Gamma(T)$ ainsi défini forme une représentation de dimension ℓ du groupe de l'équation de Schrödinger. Il en résulte que chaque niveau d'énergie correspond à une représentation du groupe spatial du cristal. D'après la relation (15), on dit que la fonction $\psi_i(\vec{r})$ se transforme selon la $i^{ème}$ ligne de cette représentation dont elle constitue l'une des fonctions de base. En fait, toutes les représentations de $\mathcal{G}$ peuvent se déduire d'un certain nombre de représentations de base, dites représentations irréductibles, définies de la façon suivante :
Si $\Gamma^1(T)$ et $\Gamma^2(T)$ sont deux représentations irréductibles de $\mathcal{G}$, de dimensions respectives ℓ_1 + ℓ_2, la matrice de dimension ℓ_1 et ℓ_2 définie par :

$$\Gamma(T) = \begin{bmatrix} \Gamma^1(T) & 0 \\ 0 & \Gamma^2(T) \end{bmatrix} = \Gamma^1(T) \oplus \Gamma^2(T)$$

forme aussi une représentation (réductible) de $\mathcal{G}$.

On établit aisément /58/ que le nombre de représentations irréductibles d'un groupe fini est égal au nombre de ses classes. Ainsi, le groupe ponctuel D_{6h} a douze représentations irréductibles désignées dans la notation de C.HERRING /59/ par Γ_n^+ et Γ_n^- $(n = 1, 2,\ldots 6)$. Les

propriétés essentielles de ces représentations sont données par leurs tables de caractères qui expriment la trace des matrices $\Gamma(T)$ formant la représentation Γ. On montre en particulier que :

1°) Le caractère de la représentation de l'élément unité du groupe est égal à la dimension de la représentation.

2°) Les représentations des éléments d'une même classe ont des caractères identiques.

Les caractères des douze représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{6h} sont donnés par la Table III dans laquelle $\mathcal{C}_1$,... $\mathcal{C}_{12}$ désignent les douze classes d'éléments de la Table II. On constate (1ère colonne $\mathcal{C}_1$ = E) que la majeure partie des représentations sont unidimensionnelles sauf Γ_5^+ , Γ_6^+ , Γ_5^- , Γ_6^- qui sont bidimensionnelles. Les matrices qui leur correspondent sont indiquées, pour toute rotation propre du groupe D_{6h} , par la Table IV à laquelle nous nous réfèrerons ci-dessous.

L'ensemble des considérations précédentes montre la très grande importance de la symétrie cristalline en Mécanique Quantique. En particulier, la symétrie de translation suffit à donner la forme des fonctions propres de l'énergie et permet d'introduire la première zone de Brillouin.

III. LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

Les conditions de cyclisation de M. BORN /60/ imposées au réseau cristallin permettent de montrer que les représentations irréductibles du sous groupe des translations primitives sont unidimensionnelles et s'écrivent :

$$(16)\quad \Gamma^{\vec{k}}(E|t_n) = e^{-i\vec{k}.\vec{t}_n}$$

où

$$(17)\quad \vec{k} = \sum_{j=1}^{3} k_j \vec{b}_j$$

k_1, k_2, k_3 étant des nombres de la forme $k_j = \frac{P_j}{N_j}$ $P_j = 0,1\ (N_j - 1)$

$\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ étant les trois vecteurs de base du réseau réciproque définis par

Représentations du groupe ponctuel D_{6h}	Classes											
	$\mathscr{C}_1$	$\mathscr{C}_2$	$\mathscr{C}_3$	$\mathscr{C}_4$	$\mathscr{C}_5$	$\mathscr{C}_6$	$\mathscr{C}_7$	$\mathscr{C}_8$	$\mathscr{C}_9$	$\mathscr{C}_{10}$	$\mathscr{C}_{11}$	$\mathscr{C}_{12}$
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2^+	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
Γ_3^+	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_4^+	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
Γ_5^+	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
Γ_6^+	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_2^-	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_3^-	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
Γ_4^-	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
Γ_5^-	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0
Γ_6^-	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0

TABLE III : Table de caractères des représentations du groupe ponctuel D_{6h}.

$\Gamma_5^+ (C_{na}) = \Gamma_5^- (C_{na})$	$\Gamma_6^+ (C_{na}) = \Gamma_6^- (C_{na})$
$\Gamma_5^+ (E) = \Gamma_5^+ (C_{2z}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\Gamma_5^+ (C_{6z}) = \Gamma_5^+ (C_{3z}^{-1}) = \begin{pmatrix} -1/2 & -3/2 \\ 3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
$\Gamma_5^+ (C_{6z}^{-1}) = \Gamma_5^+ (C_{3z}) = \begin{pmatrix} -1/2 & 3/2 \\ -3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\Gamma_5^+ (C_{2x}) = \Gamma_5^+ (C_{2y}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\Gamma_5^+ (C_{2A}) = \Gamma_5^+ (C_{2C}) = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 \\ -3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\Gamma_5^+ (C_{2B}) = \Gamma_5^+ (C_{2D}) = \begin{pmatrix} 1/2 & 3/2 \\ 3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
$\Gamma_6^+ (E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\Gamma_6^+ (C_{6z}) = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 \\ -3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
$\Gamma_6^+ (C_{6z}^{-1}) = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 \\ 3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\Gamma_6^+ (C_{3z}) = \begin{pmatrix} -1/2 & 3/2 \\ -3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
$\Gamma_6^+ (C_{3z}^{-1}) = \begin{pmatrix} -1/2 & -3/2 \\ 3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\Gamma_6^+ (C_{2z}) = \begin{pmatrix} -1 & 3/2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
$\Gamma_6^+ (C_{2x}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\Gamma_6^+ (C_{2A}) = \begin{pmatrix} -1/2 & 3/2 \\ 3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
$\Gamma_6^+ (C_{2B}) = \begin{pmatrix} -1/2 & -3/2 \\ -3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\Gamma_6^+ (C_{2y}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\Gamma_6^+ (C_{2C}) = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 \\ -3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\Gamma_6^+ (C_{2D}) = \begin{pmatrix} 1/2 & 3/2 \\ 3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$

TABLE IV : Matrices pour les représentations irréductibles de dimension 2 pour toute rotation propre C_{na} du groupe ponctuel D_{6h}.

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \qquad i,j = 1, 2, 3$$

et tels que

$$\vec{b}_j = 2\pi \frac{\vec{a}_m \wedge \vec{a}_n}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \qquad \text{avec} \quad \begin{matrix} j = 1, 2, 3 \\ m = 2, 3, 1 \\ n = 3, 1, 2 \end{matrix}$$

La détermination de ces vecteurs pour le réseau hexagonal conduit à :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{c}\vec{e}_z \ , \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{e}_x - \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{e}_y \ , \quad \vec{b}_3 = -\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\vec{e}_y$$

Dans ces conditions, si $\psi_k(\vec{r})$ est une fonction propre de l'énergie non dégénérée, les relations (14) (15) et (16) permettent d'écrire :

$$\hat{P}(E|t_n)\ \psi_k(\vec{r}) = \psi_k\ (\vec{r} - \vec{t}_n) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{t}_n}\ \psi_k(\vec{r})$$

De façon générale, les "fonctions de Bloch" /61/

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\ u_k(\vec{r})$$

satisfont à cette relation si $u_k(\vec{r})$ est une fonction qui a la périodicité du réseau. Ceci permet de définir $\vec{k}$ comme le "vecteur d'onde". Cependant, si $\vec{K}_m = \sum_{j=1}^{3} m_j\vec{b}_j$ (m représente l'ensemble des trois nombres entiers m_j), est un vecteur du réseau réciproque, deux vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}_m$ sont équivalents du fait que

$$(18)\quad e^{-i\vec{K}_m.\vec{t}_n} = 1$$

pour tout $\vec{K}_m$ et tout $\vec{t}_n$.

Par suite, le groupe du vecteur d'onde $\mathcal{G}(\vec{k})$ est défini par l'ensemble des opérations $\{R|t\}$ qui transforment $\vec{k}$ en lui-même ou en un vecteur équivalent et qui possèdent donc la propriété

$$R\,\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_m$$

Les vecteurs $\vec{k}$ non équivalents qui repèrent les représentations irréductibles de $\mathcal{G}$, sont en général représentés, autour du point $\vec{k} = 0$, dans une zone réduite de l'espace réciproque : la première zone de Brillouin qui possède toute la symétrie du réseau. Les relations (17) et (18) montrent que ses limites peuvent être définies par les plans médiateurs des segments joignant le point $\vec{k} = 0$ aux noeuds les plus proches du réseau réciproque. Elle contient par conséquent l'ensemble des différents vecteurs $\vec{k}$ de plus petit module.

La zone de Brillouin correspondant à la structure hexagonale compacte est représentée par la figure 58. Pour certains points de cette zone, l'ordre du groupe du vecteur d'onde $\mathcal{G}(\vec{k})$ est supérieur à celui du sous-groupe des translations primitives. Ces points dits points de symétrie, sont repérés dans la notation de C. Herring par :

$\Gamma \quad \vec{k} = 0$ $\qquad$ $K \quad \vec{k} = \frac{4\pi}{3a} \vec{e}_x$

$A \quad \vec{k} = \frac{\pi}{c} \vec{e}_z$ $\qquad$ $L \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \vec{e}_y + \frac{\pi}{c} \vec{e}_z$

$H \quad \vec{k} = \frac{4\pi}{3a} \vec{e}_x + \frac{\pi}{c} \vec{e}_z$ $\qquad$ $M \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \vec{e}_y$

$\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$ étant les vecteurs unitaires dans les directions k_x, k_y, k_z respectivement.

Les axes de symétrie (ensemble des points d'une ligne ayant le même groupe $\mathcal{G}(\vec{k})$ sont désignés par Δ, Σ, R , U , P , S , S', T, T'. Ces points et axes particuliers présentent un intérêt considérable. En effet, les résultats précédents montrent qu'il correspond à chaque vecteur $\vec{k}$ de la zone de Brillouin un ensemble de niveaux d'énergie $E_i(\vec{k})$, caractérisés respectivement par des représentations irréductibles du groupe spatial $\mathcal{G}$; elles sont obtenues à partir de celles du groupe facteur $\mathcal{G}(\vec{k}) / \mathcal{T}(\vec{k})$ qui vérifient /62/ :

$$\Gamma(\{E|t_n\}\ \mathcal{T}(\vec{k})) = e^{-i\vec{k}.\vec{t}_n}\ \Gamma(\{E|O\}\ \mathcal{T}(\vec{k}))$$

$\mathcal{T}(\vec{k})$ étant le sous-groupe invariant du groupe du vecteur d'onde et consistant en toutes les transformations $\{E|t_n\}$ telles que $e^{-i\vec{k}.\vec{t}_n} = 1$

Les calculs de $E_i(\vec{k})$, trop compliqués dans le cas général, ne sont effectués pratiquement que pour les points et axes de symétrie. Les représentations correspondantes de $\mathcal{G}(\vec{k})$/ $\mathcal{C}(\vec{k})$, données par C.HERRING /59/ pour la structure hexagonale compacte, sont désignées par la même lettre capitale que le point ou l'axe de symétrie considéré, avec un indice approprié. Il semble que la méthode de calcul la mieux adaptée à ce cas est la méthode de l'onde plane augmentée (O.P.A. ou A.P.W.)qui peut inclure les effets relativistes (R.A.P.W.) /63/ /64/. A partir d'un potentiel de type "muffin-tin", ces méthodes donnent des solutions très précises de l'équation de Schrödinger. Pour visualiser ces résultats,il est commode de considérer un à un les axes de symétrie de la zone de Brillouin et pour tout vecteur $\vec{k}$ sur chaque axe de porter en ordonnées les niveaux d'énergies $E_i(\vec{k})$ (i = 1, 2, ... n) repérés par les représentations irréductibles correspondantes du groupe spatial.

La structure de bande du gadolinium, calculée à l'aide de la méthode A.P.W. par J.O. DIMMOCK & A.J. FREEMAN /15/ est représentée par les figures 59, 60, 61a, le long de l'ensemble des axes de symétrie. En utilisant la méthode R.A.P.W., H.B.MØLLER & al /20/ ont calculé d'autre part la structure de bande du terbium le long de quelques axes de symétrie ainsi que le montre la figure 62. Nous ne disposons malheureusement que de ces deux diagrammes d'énergie mais leur similitude laisse supposer que les diagrammes d'énergie des autres terres rares lourdes se rapprochent fortement des modèles représentés par les figures 59 et 62. Ceci est confirmé par le fait suivant. La forme de la surface de Fermi,définie par $E_i(\vec{k}) = E_F$ et qui se traduit par une droite parallèle à l'axe de symétrie considéré sur les diagrammes précédents, a été obtenue par T.L. LOUCKS pour l'yttrium /13/ et l'holmium /65/. Les résultats de cet auteur, représentés par les figures 63 et 64, montrent, en accord avec nos prédictions, que l'yttrium a un comportement électronique assez voisin de celui des terres rares les plus lourdes; ils confirment de plus que celles-ci ont un diagramme d'énergie comparable à celui du gadolinium.

Ces diagrammes sont d'un très grand intérêt car leur simple observation permet de prévoir la plupart des transitions directes interbandes permises. En effet, R.BLANC /66/ a montré que les transitions prépondérantes sont celles pour lesquelles les pentes des bandes d'énergie sont les plus voisines. Cependant, cette méthode ne permet pas de prédire toutes les transitions directes possibles qui sont déterminées par les

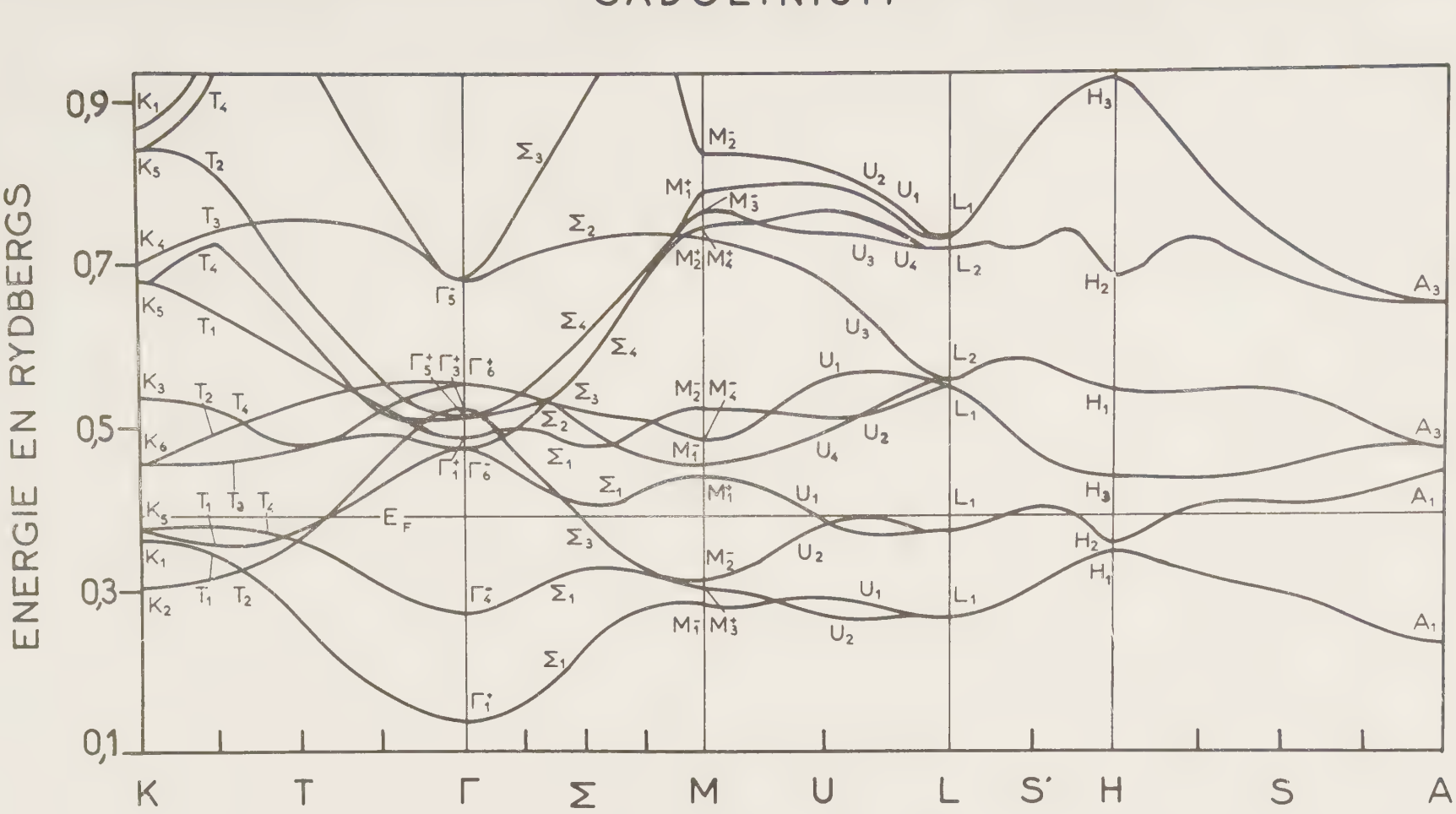


Figure 59 : Structure de bande du gadolinium le long des principaux axes de symétrie /15/.

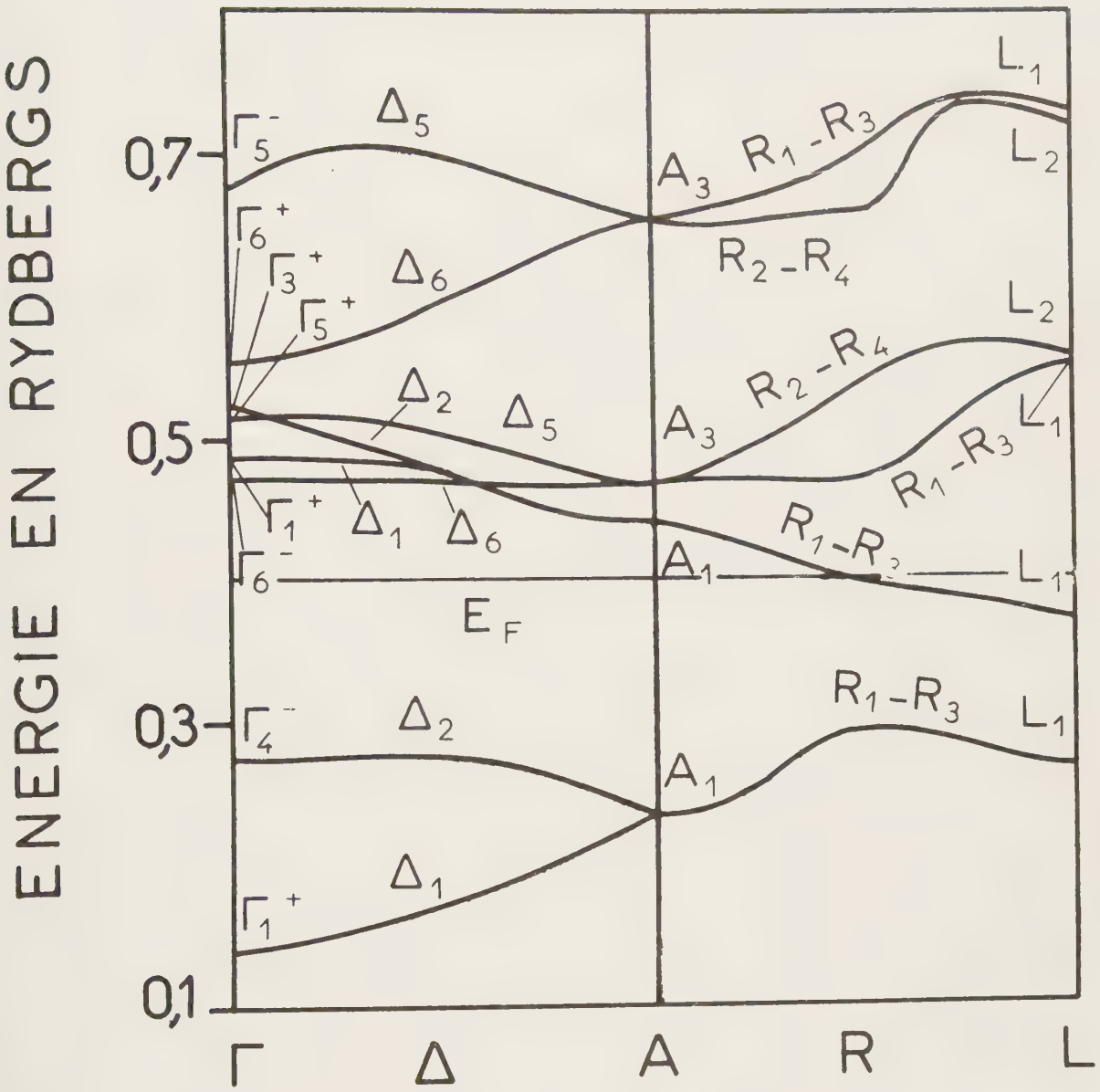
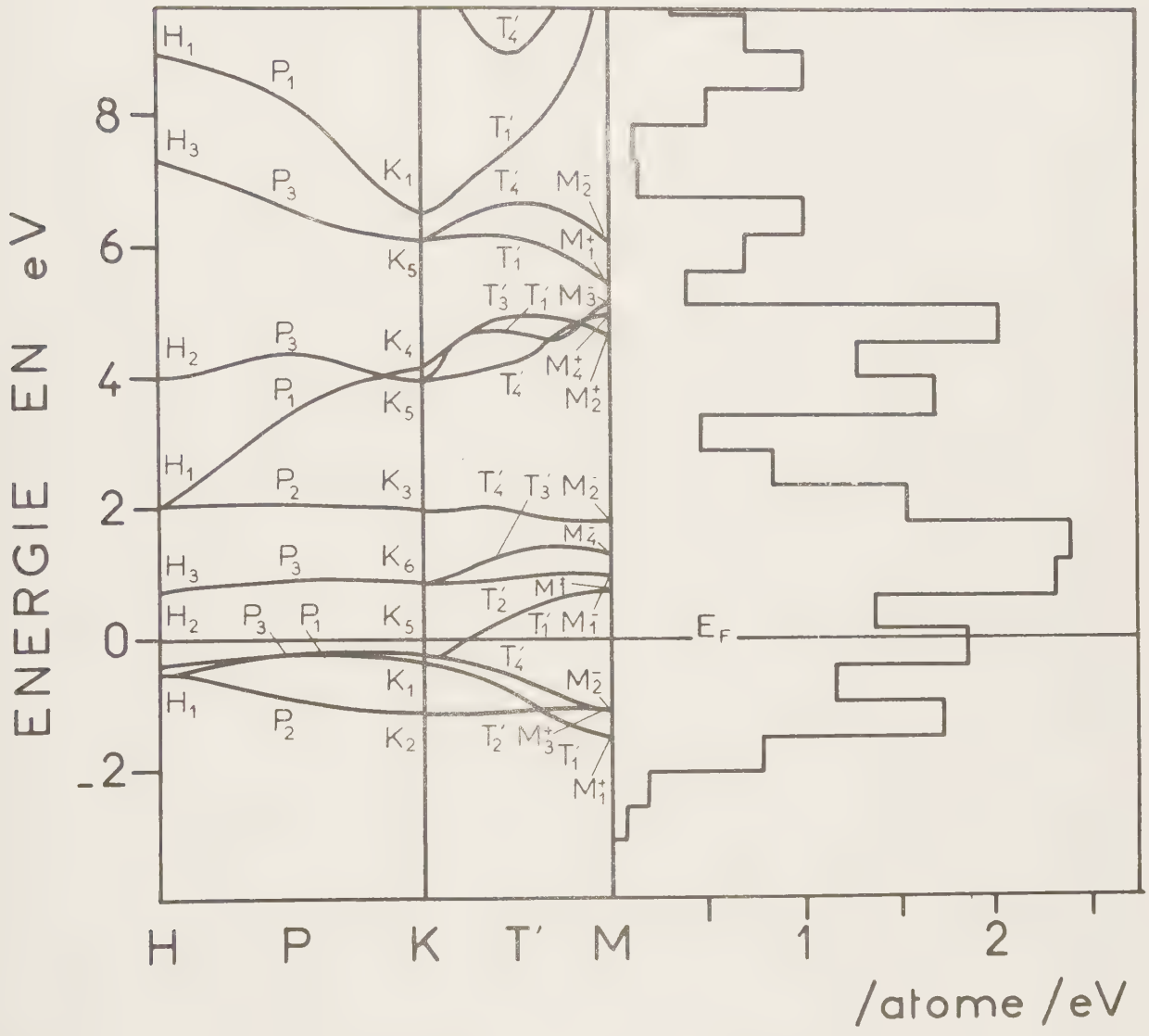


Figure 60 : Structure de bande du gadolinium le long des axes de symétrie Δ et R. /15/



re 61 a : *Structure de bande du gadolinium le long des axes de symétrie T' et P /15/.*

Figure 61 b : *Densité des états dans les bandes de valence et de conduction du gadolinium en électrons/atome/eV. /15/*

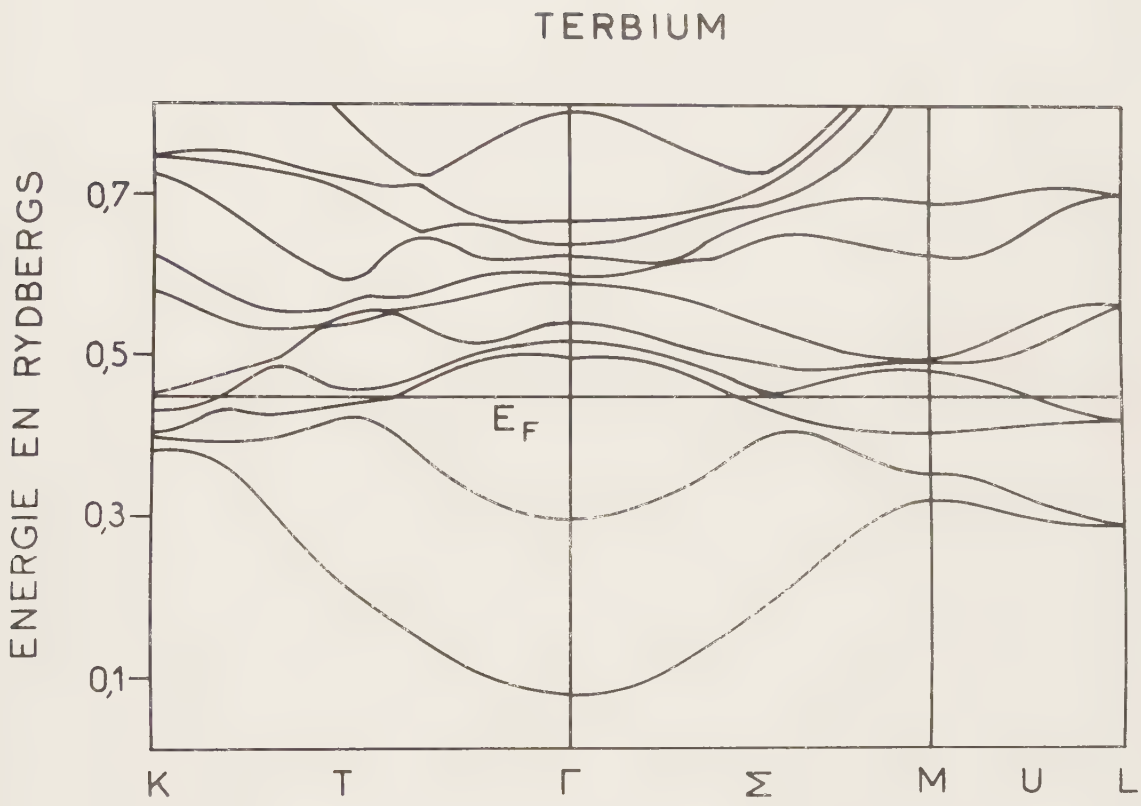


Figure 62 : *Structure de bande du terbium d'après la référence 20.*

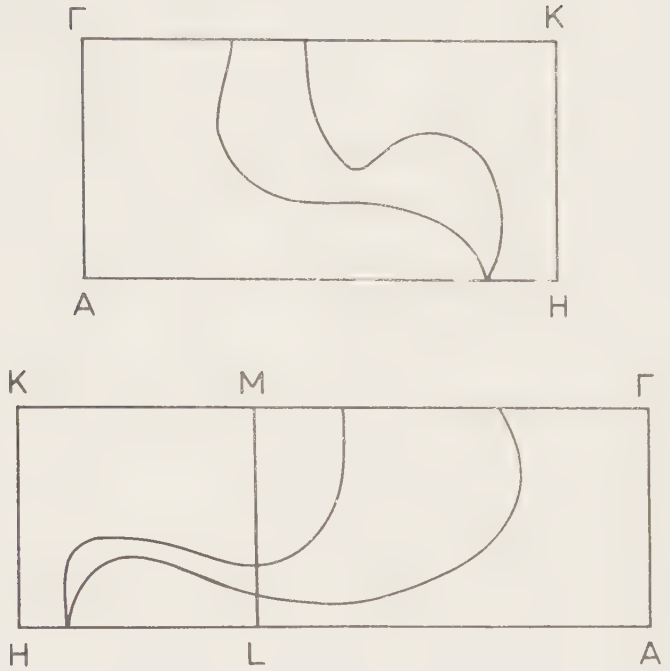


Figure 63 : Intersections de la surface de Fermi avec les plans de la zone de symétrie de la zone de Brillouin de l'yttrium.

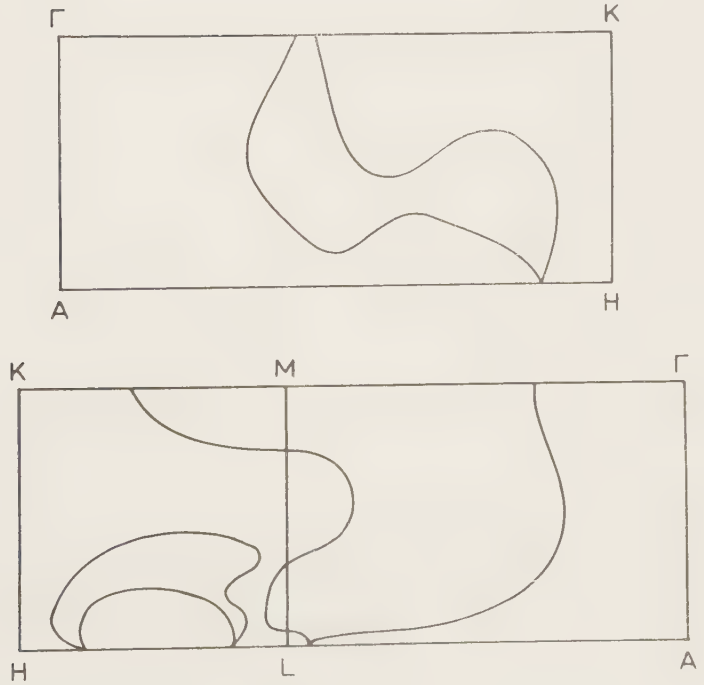


Figure 64 : Intersection de la surface de Fermi avec les plans de la zone de symétrie de la zone de Brillouin de l'holmium.

règles de sélection. Un procédé élégant et commode pour les obtenir est de faire appel à la théorie du produit direct des représentations. Dans le paragraphe ci-après, elle nous permet d'indiquer quelles sont les conditions d'existence des transitions directes permises.De façon générale, si deux représentations irréductibles sont associées à l'état initial et à l'état final respectivement, nous établissons selon quel type de représentation doivent se transformer les composantes de l'opérateur perturbation appliqué au système. Nous appliquons alors ces résultats généraux au cas de la structure hexagonale compacte,en donnant l'intégralité de notre démonstration qui permet de dresser la liste de l'ensemble des transitions optiques directes du gadolinium.

IV. REGLES DE SELECTION DES TRANSITIONS INTERBANDES DIRECTES POUR LA STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE. APPLICATION AU GADOLINIUM.

Considérons un état initial et un état final caractérisés par les vecteurs d'onde $\vec{k}$ et $\vec{k}''$ et par les fonctions propres $\psi_i(\vec{r})$et $\psi_f(\vec{r})$ se transformant respectivement selon les lignes des représentations irréductibles $\Gamma^{k}{}_i$ et $\Gamma^{k''}{}_f$ du groupe spatial.On sait /67/ que lorsqu'une perturbation associée à un opérateur $\hat{V}'(\vec{r})$ est appliquée au système considéré, la transition ne peut se produire que si l'élément de matrice

$$(\psi_f \ , \ \hat{V}'(\vec{r}) \ \psi_i) \neq 0$$

F.STERN a montré /68/ que l'opérateur perturbation se réduit dans ce cas à l'opérateur différentiel :

$$\hat{V}'(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \vec{a}_o . \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \left(a_{ox} \frac{\partial}{\partial x} + a_{oy} \frac{\partial}{\partial y} + a_{oz} \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

où $\vec{a}_o$ est un vecteur indiquant la direction de polarisation de la lumière. Par suite, l'ensemble des transitions directes permises est déterminé à partir des trois conditions du type

$$(\psi_f \ , \ \frac{\partial}{\partial q_n} \psi_i) \neq 0 \qquad \text{pour} \quad n = 1, 2, 3 \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} q_1 = x \\ q_2 = y \\ q_3 = z \end{matrix}$$

En d'autres termes, si les opérateurs $\frac{\partial}{\partial q_n}$ se transforment selon les lignes de la représentation tridimensionnelle $\Gamma^{k'_V}$, soit

$$(19)\quad \hat{P}(T)\ \frac{\partial}{\partial q_n}\ \hat{P}(T)^{-1} = \sum_{m=1}^{3} \Gamma^{k'_V}(T)_{mn}\ \frac{\partial}{\partial q_m}$$

où $\vec{k}'$ est tel que /62/ :

$$(20)\quad \vec{k} + \vec{k}' - \vec{k}'' = 0$$

1°) $\frac{\partial}{\partial q_n}\psi_i$ est une fonction de base pour la représentation $\Gamma = \Gamma^{k'_V} \otimes \Gamma^{k_i}$ (en général réductible), produit direct des deux représentations $\Gamma^{k'_V}$ et Γ^{k_i}.

2°) La transition ne peut se produire que si $(\psi_f\ ,\ \frac{\partial}{\partial q_n}\psi_i) \neq 0$, c'est-à-dire si les représentations $\Gamma^{k''_f}$ et Γ sont équivalentes, ou plus généralement si la réduction du produit direct $\Gamma = \Gamma^{k'_V} \otimes \Gamma^{k_i}$ contient $\Gamma^{k''_f}$.

La représentation Γ^{k_i} étant connue pour l'état initial, le problème est donc d'établir comment se transforment les composantes $\frac{\partial}{\partial q_n}$ (n = 1, 2, 3) de l'opérateur ∇. Appliquons pour cela l'opérateur $\hat{P}(T)\frac{\partial}{\partial q_n}\hat{P}(T)^{-1}$ à une fonction scalaire $f(\vec{r})$. D'après la relation (14) on peut écrire :

$$\hat{P}(T)\ \frac{\partial}{\partial q_n}\ \hat{P}(T)^{-1}\ f(\vec{r}) = \hat{P}(T)\ \frac{\partial}{\partial q_n}\ f(T\vec{r}) = \hat{P}(T)\ \frac{\partial}{\partial q_n}\ f(\vec{r}')$$

où les composantes q'_m (m = 1, 2, 3 avec $q'_1 = x$; $q'_2 = y'$; $q'_3 = z'$) du vecteur $\vec{r}' = R(T)\ \vec{r} + \vec{t}(T)$ ont pour forme générale :

$$q'_m = \sum_{n=1}^{3} R(T)_{mn}\ q_n + t_m$$

(t_m étant les composantes du vecteur $\vec{t}(T)$).

Il en résulte que :

$$\hat{P}(T)\ \frac{\partial}{\partial q_n}\ f(\vec{r}') = \sum_{m=1}^{3} \frac{\partial q'_m}{\partial q_n}\ \hat{P}(T)\ \frac{\partial f(\vec{r}')}{\partial q'_m} = \sum_{m=1}^{3} R(T)_{mn}\ \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial q_m}$$

Si l'on compare cette relation à la définition (19), on constate que les opérateurs $\frac{\partial}{\partial q_n}$ se transforment selon les lignes de la représentation tridimensionnelle $\Gamma^{k'v}$ du groupe spatial $\mathcal{G}$, pour laquelle

$$(21)\quad \Gamma^{k'v}(T)_{mn} = R(T)_{mn}$$

Or, pour une translation pure du sous-groupe $\mathcal{T}$, $R(T)_{mn} = \delta_{mn}$ ce qui implique $\vec{k}' = 0$ d'après la relation (16). Ceci a deux conséquences immédiates :

1) Sur un diagramme d'énergie donnant $E(\vec{k})$ en fonction de $\vec{k}$, les transitions sont verticales : la relation (20) impose en effet $\vec{k} = \vec{k}''$ si $\vec{k}' = 0$.

Rappelons ici que cette règle ne peut pas être appliquée à des transitions faisant intervenir des états 4f qui ne sont pas justiciables de l'approximation des bandes.

2) Le groupe facteur $\mathcal{G}(0)/\mathcal{T}(0) = \mathcal{G}/\mathcal{T}$ ($\mathcal{G}(0)=\mathcal{G}$, $\mathcal{T}(0)=\mathcal{T}$) est imorphe au groupe ponctuel $\mathcal{G}_o$. Il en résulte que les composantes de l'opérateur $\hat{V}'(\vec{r})$ se transforment selon les lignes de représentations irréductibles de $\mathcal{G}_o$.

L'ensemble de ces représentations est donné par la Table IV pour le groupe ponctuel D_{6h} du groupe spatial D^4_{6h} des terres rares lourdes. Cette table et les relations (19) et (21) permettent d'établir la transformation des opérateurs $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$ pour le groupe D_{6h} de la façon suivante. Envisageons deux rotations propres quelconques, C_{6z} et C_{2y} par exemple, et une rotation impropre, l'inversion I, appartenant respectivement aux trois classes $\mathcal{C}_2$, $\mathcal{C}_6$, $\mathcal{C}_7$ du groupe ponctuel. Nous avons :

α) *Rotation de $\pi/3$ autour de Oz : C_{6z}*

$$x' = \frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \qquad \hat{P}(C_{6z})\,\frac{\partial}{\partial x}\,\hat{P}(C_{6z})^{-1} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\partial}{\partial y}$$

$$y' = -\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y \quad \text{d'où} \quad \hat{P}(C_{6z})\,\frac{\partial}{\partial y}\,\hat{P}(C_{6z})^{-1} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial y}$$

$$z' = +z \qquad \hat{P}(C_{6z})\,\frac{\partial}{\partial z}\,\hat{P}(C_{6z})^{-1} = +\frac{\partial}{\partial z}$$

β) *Rotation de π autour de Oy : C_{2y}*

$x' = -x$ $\qquad \hat{P}(C_{2y}) \frac{\partial}{\partial x} \hat{P}(C_{2y})^{-1} = -1 \frac{\partial}{\partial x} + 0$

$y' = +y$ d'où $\qquad \hat{P}(C_{2y}) \frac{\partial}{\partial y} \hat{P}(C_{2y})^{-1} = 0 + 1 \frac{\partial}{\partial y}$

$z' = -z$ $\qquad \hat{P}(C_{2y}) \frac{\partial}{\partial z} \hat{P}(C_{2y})^{-1} = -\frac{\partial}{\partial z}$

L'observation des Tables III et IV montre alors que :

- Les opérateurs $\frac{\partial}{\partial x}$ et $\frac{\partial}{\partial y}$ peuvent se transformer dans ces deux cas, selon les première et deuxième lignes des deux représentations bidimensionnelles Γ_6^+ et Γ_6^- .

- L'opérateur $\frac{\partial}{\partial z}$ peut se transformer selon la ligne des représentations unidimensionnelles

Γ_1^+ et $\Gamma_2^\pm$ de caractère égal à +1 dans le cas α.

$\Gamma_2^\pm$ et $\Gamma_3^\pm$ de caractère égal à -1 dans le cas β.

Une représentation unique devant correspondre à chaque opérateur seules les représentations Γ_2^+ et Γ_2^- sont donc à considérer.

La troisième transformation envisagée permet alors de conclure. Nous avons pour l'inversion I,

$x' = -x$ $\qquad \hat{P}(I) \frac{\partial}{\partial x} \hat{P}(I)^{-1} = -1 \frac{\partial}{\partial x} + 0$

$y' = -y$ d'où $\qquad \hat{P}(I) \frac{\partial}{\partial y} \hat{P}(I)^{-1} = 0 - 1 \frac{\partial}{\partial y}$

$z' = -z$ $\qquad \hat{P}(I) \frac{\partial}{\partial z} \hat{P}(I)^{-1} = -\frac{\partial}{\partial z}$

Ces derniers résultats montrent que $\frac{\partial}{\partial x}$ et $\frac{\partial}{\partial y}$ se transforment respectivement selon les lignes de celles des deux représentations Γ_6^+ ou Γ_6^- dont le caractère est égal à -2 pour la classe $\mathcal{C}_7$. De même

$\frac{\partial}{\partial z}$ doit se transformer selon celles des deux représentations Γ_2^+ ou Γ_2^- de caractère égal à -1 pour la classe $\mathcal{C}_7$.

La Table III indique alors que :

. $\frac{\partial}{\partial x}$ et $\frac{\partial}{\partial y}$ se transforment respectivement selon les première et deuxième lignes de la représentation irréductible bidimensionnelle Γ_6^- du groupe ponctuel D_{6h}.

. $\frac{\partial}{\partial z}$ se transforme comme la représentation unidimensionnelle Γ_2^- de D_{6h}.

Ceci signifie que pour les corps, tels que les terres rares lourdes qui cristallisent dans le système hexagonal compact, les règles de sélection des transitions directes dépendent de la direction de polarisation de la lumière. En utilisant la méthode que nous venons de décrire, on peut effectuer /69/ /70/ pour chaque niveau d'énergie initial repéré par sa représentation Γ^{k_i}, la réduction des produits directs $\Gamma_6^- \otimes \Gamma^{k_i}$ et $\Gamma_2^- \otimes \Gamma^{k_i}$ selon la direction de polarisation du rayonnement incident. Le résultat de ces calculs est donné par la Table V , et l'énergie des transitions directes ainsi permises est déterminée à l'aide du diagramme d'énergie de l'élément considéré.

Considérons le gadolinium que nous supposerons représentatif de la série des terres rares lourdes eu égard aux résultats expérimentaux précédents. Compte tenu de son diagramme d'énergie (Figs. 59, 60, 61a) et de la forme de sa densité des états (Fig. 61b) nous pouvons déterminer /71/ pour cet élément, l'ensemble des transitions optiques directes possibles se produisant entre niveaux énergétiques pour lesquels la densité des états est élevée. Ainsi que l'indique la Table VI, on constate que la plupart des transitions permises mettent en jeu des énergies comprises entre 2,5 eV et 3,5 eV, l'énergie moyenne de ces transitions étant égale à 3,06 eV. Bien que ce calcul ne soit valable que dans la mesure où il conduit à des transitions entre états à faible caractère 4f, (ce que nous essaierons de justifier ci-dessous),le résultat obtenu est néanmoins très encourageant. En effet, il faut remarquer que nos mesures ont été faites sur des couches polycristallines qui, en raison de l'orientation aléatoire des microcristallites, ne permettent pas

Point de symétrie		Γ					
Représentation du niveau initial Γ_i		$\Gamma_1^{\pm}$	$\Gamma_2^{\pm}$	$\Gamma_3^{\pm}$	$\Gamma_4^{\pm}$	$\Gamma_5^{\pm}$	$\Gamma_6^{\pm}$
Réduction du produit direct	$\Gamma_6^- \otimes \Gamma_i$	$\Gamma_6^{\mp}$	$\Gamma_6^{\mp}$	$\Gamma_5^{\mp}$	$\Gamma_5^{\mp}$	$\Gamma_3^{\mp} \oplus \Gamma_4^{\mp} \oplus \Gamma_6^{\mp}$	$\Gamma_1^{\mp} \oplus \Gamma_2^{\mp} \oplus \Gamma_5^{\mp}$
	$\Gamma_2^- \otimes \Gamma_i$	$\Gamma_2^{\mp}$	$\Gamma_1^{\mp}$	$\Gamma_4^{\mp}$	$\Gamma_3^{\mp}$	$\Gamma_5^{\mp}$	$\Gamma_6^{\mp}$

Point de symétrie		K					
Représentation du niveau initial K_i		K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Réduction du produit direct	$\Gamma_6^- \otimes K_i$	K_5	K_6	K_5	K_6	$K_1 \oplus K_3 \oplus K_5$	$K_2 \oplus K_4 \oplus K_6$
	$\Gamma_2^- \otimes K_i$	K_4	K_3	K_2	K_1	K_6	K_5

Point de symétrie		M				L	
Représentation du niveau initial M_i , L_i		$M_1^{\pm}$	$M_2^{\pm}$	$M_3^{\pm}$	$M_4^{\pm}$	L_1	L_2
Réduction du produit direct	$\Gamma_6^- \otimes M_i, L_i$	$M_2^{\mp} \oplus M_3^{\mp}$	$M_1^{\mp} \oplus M_4^{\mp}$	$M_1^{\mp} \oplus M_4^{\mp}$	$M_2^{\mp} \oplus M_3^{\mp}$	$L_1 \oplus L_2$	$L_1 \oplus L_2$
	$\Gamma_2^- \otimes M_i, L_i$	$M_4^{\mp}$	$M_3^{\mp}$	$M_2^{\mp}$	$M_1^{\mp}$	L_1	L_2

Point de symétrie		A			H		
Représentation du niveau initial A_i , H_i		A_1	A_2	A_3	H_1	H_2	H_3
Réduction du produit direct	$\Gamma_6^- \otimes A_i, H_i$	A_3	A_3	$A_1 \oplus A_2 \oplus A_3$	$H_2 \oplus H_3$	$H_1 \oplus H_3$	$H_1 \oplus H_2$
	$\Gamma_2^- \otimes A_i, H_i$	A_1	A_2	A_3	H_1	H_3	H_2

Point de symétrie S	Représentation du niveau initial S_i	Réduction du produit direct		Direction de la radiation	Transition permise	Energie associée eV
		$\Gamma_6^- \otimes S_i$	$\Gamma_2^- \otimes S_i$			
Γ	Γ_1^+	Γ_6^-	Γ_2^-	x,y	$\Gamma_1^+ \longrightarrow \Gamma_6^-$	4,54
	Γ_4^-	Γ_5^+	Γ_3^+	x,y	$\Gamma_4^- \longrightarrow \Gamma_5^+$	3,32
				z	$\Gamma_4^- \longrightarrow \Gamma_3^+$	3,45
K	K_1	K_5	K_4	x,y	$K_1 \longrightarrow K_5$	4,28
				z	$K_1 \longrightarrow K_4$	4,58
	K_2	K_6	K_3	x,y	$K_2 \longrightarrow K_6$	2,045
				z	$K_2 \longrightarrow K_3$	3,17
	K_5	$K_1 \oplus K_3 \oplus K_5$	K_6	x,y	$K_5 \longrightarrow K_3$	2,24
				z	$K_5 \longrightarrow K_6$	1,07
M	M_1^+	$M_2^- \oplus M_3^-$	M_4^-	x	$M_1^+ \longrightarrow M_3^-$	6,52
				y	$M_1^+ \longrightarrow M_2^-$	3,26
				z	$M_1^+ \longrightarrow M_4^-$	2,79
	M_2^-	$M_1^+ \oplus M_4^-$	M_3^+	x	$M_2^- \longrightarrow M_4^+$	5,92
				y	$M_2^- \longrightarrow M_1^-$	1,755
				z	$M_2^- \longrightarrow M_1^+$	6,80
	M_3^+	$M_1^- \oplus M_4^-$	M_2^-	x	$M_3^+ \longrightarrow M_4^+$	2,045
				y	$M_3^+ \longrightarrow M_4^-$	2,385
				z	$M_3^+ \longrightarrow M_2^-$	2,93
L	L_1	$L_1 \oplus L_2$	L_1	x	$L_1 \longrightarrow L_2$	2,48
				y,z	$L_1 \longrightarrow L_1$	2,44
A	A_1	A_3	A_1	x,y	$A_1 \longrightarrow A_3$	3,185
				z	$A_1 \longrightarrow A_1$	2,84
H	H_1	$H_2 \oplus H_3$	H_1	x,y	$H_1 \longrightarrow H_3$	1,285
					$H_1 \longrightarrow H_2$	4,48
				z	$H_1 \longrightarrow H_1$	2,58
	H_2	$H_1 \oplus H_3$	H_3	x,y	$H_2 \longrightarrow H_1$	2,44
				x,y,z	$H_2 \longrightarrow H_3$	1,154

TABLE VI : Règles de sélection des transitions permises pour la structure hexagonale compacte du gadolinium.

de sélectionner les différentes transitions même en opérant en lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement au support.Par suite,l'effet que nous observons expérimentalement pourrait représenter une moyenne de toutes les transitions directes permises par rapport à la direction du cristal et à la polarisation du rayonnement incident.Ainsi,nous avons montré que les variations spectrales de l'absorption optique du gadolinium présentent un maximum dont l'abscisse se situe invariablement à 3,1 eV. Ce résultat, joint à l'absence d'oscillations de plasma dans la région spectrale visible serait alors susceptible de caractériser la présence d'une transition électronique prévue théoriquement à 3,06 eV dans ce même domaine énergétique. Il semblerait donc que les phénomènes observés avec des dépôts minces de terres rares lourdes soient caractéristiques du métal massif correspondant. Bien que l'accord théorie expérience soit remarquable, il faut se souvenir que le tracé du diagramme énergétique qui nous a servi à déterminer la valeur des énergies associées aux différentes transitions permises, ne tient pas compte des effets relativistes ni du couplage spin-orbite qui peuvent modifier sensiblement la forme des bandes d'énergie, principalement dans la région spectrale visible. L'approximation faite se trouve toutefois justifiée et les résultats obtenus gardent toute leur signification du fait que les états mis en jeu dans ces transitions présentent un faible caractère 4f. En effet, les calculs de J.O. DIMMOCK & al /15/ indiquent que les bandes dérivant des états atomiques 5d et 6s se chevauchent fortement, et que cette hybridation conduit à des bandes d'énergies présentant un caractère d très marqué au voisinage du niveau de Fermi. D'autre part, ces mêmes auteurs situent la bande 4f à 14,4 eV environ au-dessous de ce niveau, cette valeur étant cependant soumise à caution eu égard au fait qu'elle dépend considérablement du potentiel utilisé dans leurs calculs. Ainsi, en se basant sur certains résultats expérimentaux,A.J.BLODGETT & *al* /17/ suggèrent de localiser cette bande 4f à 5,8 eV environ au-dessous du niveau de Fermi. Ceci indiquerait alors que les bandes de type d, qui s'étendent entre -3,4 eV et +3,37 eV autour de E_F /15/ sont séparées de la bande 4f par une énergie au moins égale à 2,4 eV.Par suite, ces résultats sembleraient indiquer que les transitions que nous avons considérées précédemment font intervenir des états ne présentant pas de caractère 4f ; ceci justifierait alors notre essai d'interprétation du maximum d'absorption, observé dans la région spectrale visible du gadolinium, à l'aide de la théorie des bandes d'énergies.

Il nous reste à interpréter l'origine de la bande d'absorption située dans la région spectrale ultraviolette pour toutes les terres rares. Nos résultats expérimentaux montrent en particulier que la largeur des courbes à mi-hauteur (voisine de 1,5 eV) et l'abscisse de leur maximum (au voisinage de 5,7 eV) sont indépendantes de l'épaisseur des dépôts et de leur température. Ces caractéristiques permettent de raisonnablement penser que l'on est en présence d'une transition électronique, d'énergie égale à 5,7 eV. L'origine de cette bande est cependant plus délicate à déterminer que celle de la précédente. Ainsi, nous avons indiqué précédemment qu'il n'était pas exclu de considérer que la présence d'un maximum d'absorption, dans la région spectrale ultraviolette, puisse être due à une transition, dite indirecte, mettant en jeu les états 4f. De récents calculs théoriques /15/ attribuent en effet une largeur de 0,05 eV à la bande 4f ce qui confirme la forte localisation des états 4f auxquels on ne peut donc pas appliquer l'approximation des bandes d'énergie et en particulier, la règle de conservation du vecteur d'onde. Par suite, il nous a paru intéressant de tenir compte des résultats de divers autres travaux expérimentaux afin d'obtenir des données supplémentaires susceptibles de suggérer une interprétation satisfaisante des phénomènes observés. Ainsi, des transitions X faisant intervenir des états 4f ont été observées et étudiées dans quelques terres rares. Elles mettent en évidence des largeurs de pic de l'ordre de l'électron volt et des différences d'énergies de quelques eV. Eu égard aux conclusions déduites de nos résultats expérimentaux, on serait alors tenté d'attribuer le maximum d'absorption situé à 5,7 eV à une transition entre un niveau 4f et le niveau de Fermi. Cela serait compatible d'autre part avec le fait que A.J. BLODGETT & *al* /17/ localisent la bande 4f à 5,8 eV au-dessous du niveau de Fermi. Dans ces conditions, il faudrait admettre alors que la transition dans l'yttrium se fasse vers un niveau 4f vide.

§§§

CONCLUSION

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés optiques de couches minces de terres rares dans des conditions tout à fait nouvelles. Pour pallier l'agressivité chimique des terres rares, nous avons conçu des enceintes en verre pyrex dans lesquelles nous avons obtenu un ultravide voisin de 5.10^{-10} torr avant de les séparer de leur groupe de pompage. Sous l'ultravide statique ainsi obtenu, les couches minces ont été vaporisées sur des supports de quartz ou de tétrasil grâce à un système de chauffage à induction. Nous avons montré que de telles conditions expérimentales évitaient toute contamination des métaux étudiés et toute évolution temporelle des propriétés observées.

Ceci nous a permis d'étudier dans des conditions optimales les propriétés optiques de plus de 100 couches minces de terres rares. Nous avons divisé cette famille en deux séries, la série des terres rares lourdes (Gd à Tm) présentant des propriétés physiques analogues et caractérisées par un système cristallin hexagonal compact; la série des terres rares légères (La à Sm) cristallisant dans le système double hexagonal. Nous avons montré que les éléments d'une même série présentaient des propriétés optiques analogues. En particulier, nous avons mis en évidence l'existence de deux maximums d'absorption pour les terres rares lourdes, localisés respectivement à 5,7 eV et à 3,1 eV pour le gadolinium que nous avons pris comme représentatif de cette série. En étudiant séparément les caractéristiques de chacun de ces deux maximums, nous avons tenté d'en donner une interprétation théorique satisfaisante.

Dans la région spectrale visible, l'existence, la position et l'amplitude du maximum observé, sont fonction de l'épaisseur des dépôts tant que celle-ci reste inférieure à deux dizaines d'angströms environ. Au-delà de cette valeur, seule l'amplitude croît, l'abscisse se stabilisant à une limite inférieure de 3,1 eV caractéristique du métal massif. L'abscence d'oscillations de plasma même pour les couches d'épaisseurs inférieures à 20 Å fait alors songer à l'existence d'une transition interbande dans la région spectrale visible. Nous justifions expérimentalement cette hypothèse en constatant que le ma-

ximum observé au voisinage de 3,1 eV sur les terres rares lourdes est inexistant sur les terres rares légères, éléments de la même famille mais de structure cristalline différente. Par suite, nous tentons de vérifier théoriquement notre hypothèse en faisant largement appel à la théorie des bandes d'énergie dans un solide que nous traitons à l'aide de la théorie des groupes. Les règles de sélection des transitions interbandes permises nous permettent d'établir l'ensemble des transitions directes possibles du gadolinium. Grâce au diagramme d'énergie de cet élément, nous calculons l'énergie associée à chacune des transitions permises et nous constatons que la plupart d'entre elles mettent en jeu une énergie comprise entre 2,5 et 3,5 eV. Nous considérons alors que l'effet que nous observons expérimentalement à 3, 1 eV est un effet moyen par rapport aux axes cristallins et à la polarisation du rayonnement incident puisque les couches étudiées,en lumière naturelle, sont polycristallines et non épitaxiques. Nous calculons alors l'énergie moyenne de l'ensemble des transitions directes prépondérantes et nous obtenons la valeur théorique de 3,06 eV. Bien que l'accord théorie expérience paraisse assez satisfaisant, nous tentons de montrer en outre que nos calculs conduisent à des transitions mettant en jeu des états à faible caractère 4f pour lesquels l'approximation des bandes reste valable.

Les caractéristiques du maximum observé à 5,7 eV (abscisse et largeur des courbes à mi-hauteur indépendantes de l'épaisseur des dépôts) nous ont permis d'en indiquer la nature la plus probable , à savoir l'existence d'une transition électronique dont l'origine est assez délicate à déterminer. Toutefois, l'observation de transitions X mettant en jeu des états 4f et la localisation de la bande 4f à 5,8 eV au-dessous du niveau de Fermi suggèrent d'attribuer le pic d'absorption observé à 5,7 eV à une transition indirecte intervenant entre un niveau 4f (plein ou vide) et le niveau de Fermi.Dans cette hypothèse, il serait alors nécessaire de considérer que la transition dans l'yttrium a lieu vers un niveau 4f vide.

En conclusion, les couches minces de terres rares présentent deux bandes d'absorption qui semblent résulter de deux mécanismes de production différents. Il paraît vraisemblable que le phénomène observé dans la région spectrale visible soit dû à l'existence de transitions directes ne faisant pas intervenir les états 4f. Par contre,le

pic d'absorption situé dans la région spectrale ultraviolette semblerait pouvoir être interprété selon un processus de transition indirecte intervenant entre ces états 4f et le niveau de Fermi.

De par les résultats que nous avons obtenus, nous espérons avoir pu fournir des indications précieuses dans l'élaboration des multiples diagrammes d'énergie qui font encore défaut pour la plupart des lanthanides.

§§§

VU et PERMIS D'IMPRIMER
Marseille le 16 Mai 1972

Le Président,

F.BOREL

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

/1/ T. TSUTSUMI
Jap.Jl. of Ap. Phys. 9, 735 (1970)

/2/ L.R. EDWARDS & S.LEGVOLD
Jl. of Ap. Phys. 39, 3250 (1968)

/3/ C.F. RATTO, B. COQBLIN, E. GALLEANI D'AGLIANO
Adv. in Phys. 18, 489 (1969)

/4/ K.N.R. TAYLOR
Contemp. Phys. 423 (1970)

/5/ H.SCHUCHERT, S. HÜFNER & R. FAULHABER
Jl. of Ap. Phys. 39, 1137 (1968)

/6/ R. ALEONARD, P. BOUTRON & D.BLOCH
Jl. Phys. Chem. Solids, 30, 2277 (1969)

/7/ U. ATZOMONY, E.R. BAUMINGER, B.EINHORN, J. HESS, A. MUSTACHI & S. OFER, *Jl. of Ap. Phys.39, 1250 (1968)*

/8/ C.G. SHULL & O. WOLLAN
Solid State Phys., 2, 183 (1956)

/9/ W.C. KOEHLER & E.O. WOLLAN
Phys. Rev., 97, 1177 (1965)

/10/ S.B.M. HAGSTRÖM & P.O. HEDEN & H. LÖFGREN
Solid State Com. 8, 1245 (1970)

/11/ C.Chr. SCHÜLER
dans Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, (North-Holland, Amsterdam, 1966) p.221

/12/ L.S. FOSTER
dans "Handbook of Chemestry and Physics", Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland - Ohio - B 3 - (1965)

/13/ T.L. LOUCKS
Phys. Rev., 144, 504 (1966)

/14/ N. SPECTOR
Jl. de Phys. Sup., n° 11-12 p. C 4 - 173 (1970)

/15/ J.O. DIMMOCK, A.J. FREEMAN & R.E. WATSON
dans Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys (North-Holland, Amsterdam, 1966) p.237

/16/ O.A. OKORIE & S. SINGH
A.D. 633-605, 581 (1967)

/17/ A.J. BLODGETT, W.E. SPICER & A.Y.
C.Y.U. dans Optical Properties and Electronic Structure of Métals and Alloys (North-Holland, Amsterdam 1966) p.246

/18/ E. KERN
Z. Physik, 148, 38 (1957)

/19/ H.W. MYRON & S.H. LIU
Phys. Rev. 1, 2414 (1970)

/20/ H.B. MØLLER, J.C.G. HOUMANN, A.R. MACKINTOSH
Jl. of Ap. Phys., 39, 807 (1968)

/21/ G. JOHANSEN & A.R. MACKINTOSH
Sol. State Com. 8, 121 (1970)

/22/ A. VARON
Rev. Soc. Roy. Belge Ingrs. Ind., n° 5 (1965)

/23/ J.P. PALMARI
Thèse d'Université, Marseille (1970)

/24/ J.P. PETRAKIAN & J.P. PALMARI
Thin Solid Films 4, 423 (1969)

/25/ B.J. BEAUDRY
Jl. of the Less. Com. Metals 14, 370 (1968)

/26/ J.J. THIBAULT, J.ROUSSEL & M. JOURDAN
Vide, 22 (132) 309 (1967)

/27/ E. DAVID
Z. Physik, 114, 389 (1939)

/28/ G. RASIGNI
Revue d'Optique, 41, 383, 566, 625 (1962)

/29/ S. YAMAGUCHI
Jl. Phys. Soc. Jap., 15, 1577 (1960)

/30/ L.E. MUN
Phys. Status Solidi, 24, 135 (1967)

/31/ M.P. SINGH & O.N. SUVASTAVA
Phil. Mag., 20, 1079 (1969)

/32/ L. BACHMANN & H. HILBRAND
dans "Problèmes fondamentaux dans la Physique des Couches Minces". Proceedings of the International Symposium held at Clausthal Gottingen. Sept. 1965, Gottingen-Vandenhoeck et Ruprecht (1966) p.77

/33/ C. BOULESTEIX & L. VALIERGUE, M. GASGNIER & CH.HENRY LA BLANCHETAIS, *Thin Solid Films, 5, 15 (1970)*

/34/ J. PALMARI
D.E.S., Marseille (1968)

/35/ W.F. MÜLLER
Phys. Letters, 17, 82 (1965)

/36/ H. MAYER, D.L. BLANAU & H. STEFFEN
Thin Solid Films, 5, 389 (1970)

/37/ S. YAMAGUCHI
Jl. Phys. Soc. Jap., 18, 266 (1962)

/38/ N. & A. EMERIC
Thin Solid Films, 1, 13 (1967)

/39/ H. SCHOPPER
Z. Physik, 130, 565 (1951)

/40/ H. WOLTER
Z. Physik, 105, 269 (1937)

/41/ M. BELZONS
C.R. Acad. Sci. Paris 262, 130 (1966)

/42/ H.M. O'BRYAN
Jl. Soc. Opt. Am. 26, 122 (1936)

/43/ P. BOUSQUET
Ann. Phys., 2, 5 (1957)

/44/ H. WOLTER
Handbuck der Physik, vol.24, 461 (1956)

/45/ AMES LABORATORY US ATOMIC ENERGY COMMISSION
dans "Handbook of Chemestry and Physics", Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland Ohio (1961-1962)

/46/ K.A. GSCHNEIDER
Solid State Physics, 16, 275 (1964)

/47/ S. BERGWALL
Zeits. für Phys. 193, 13 (1966)

/48/ J.L. MORIARTY
Jl. of metals nov., 41 (1968)

/49/ J.P. PETRAKIAN
C.R. Acad. Sci. Paris, 269, 434 (1969)

/50/ J.P. PETRAKIAN, J.P. PALMARI & G. RASIGNI
App. Opt. 9, 2115 (1970)

/51/ R. PAYAN & D. ROUX
Opt. Com. 1, 37 (1969)

/52/ R. PAYAN & G. RASIGNI
C.R. Acad. Sci. Paris, 262, 1145 (1966)

/53/ J.P. PETRAKIAN
Jl. Soc. Opt. Am., 62, 401 (1972)

/54/ J.P. PETRAKIAN
C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 624 (1970)

/55/ J.P. PETRAKIAN
dans "Congrès International sur les Couches Minces" Cannes 5-10 Octobre 1970, Sup. à "Le Vide" n° 147, p.589

/56/ G. RASIGNI & P. ROUARD
Jl. de Phys., 23, 221 (1962)

/57/ L. LANDAU & E. LIFCHITZ
Mécanique Quantique, Ed. Mir. Moscou (1966)

/58/ L. MARIOT
Groupes finis de symétrie et recherche de solutions de l'équation de Schrödinger, Dunod, Paris, (1959)

/59/ C. HERRING
Jl. Franklin Inst., 233, 525 (1942)

/60/ M. BORN & T. VON KARMAN
Z. Phys., 13, 297 (1912)

/61/ F. BLOCH
Z. Phys., 52, 555, (1928)

/62/ J.F. CORNWELL
Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, North-Holland Pub. Co. Amsterdam (1969)

/63/ T.L. LOUCKS
Augmented Plane Wave Method, W.A. Benjamin, New-York (1967)

/64/ J.C. SLATER
Energy Band Calulations by the A.P.W. Method. Advance in Quantum Chemestry. Academic Press, New-York (1964)

/65/ R.W. WILLIAMS, T.L. LOUCKS & A.R. MACKINTOSH
Phys. Rev. Let. 16, 168 (1966)

/66/ R. BLANC
Thèse d'Etat, n° AO 3459, Marseille (1969)

/67/ E. MERZBACHER
Quantum Mechanics, John Wiley & Sons Inc. (1961)

/68/ F. STERN
Solid State Phys., 15, 364 (1963)

/69/ J.F. CORNWELL
Phys. Kondens Materie, 4, 327 (1966)

/70/ R.J. ELLIOT
Phys. Rev. 96, 280 (1954)

/71/ J.P. PETRAKIAN
Jl. de Phys. 33,273 (1972)